



Étude des dynamiques moléculaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre élevé

Amélie Ferré

► To cite this version:

Amélie Ferré. Étude des dynamiques moléculaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Physique [physics]. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0165 . tel-01142556

HAL Id: tel-01142556

<https://theses.hal.science/tel-01142556>

Submitted on 15 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étude des dynamiques moléculaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre élevé

THÈSE PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

Soutenue le 03 octobre 2014

Spécialité Lasers, Matière et Nanosciences

par

Amélie Ferré

Composition du jury

<i>Président :</i>	M. Claude-Laurent Bonnet	Directeur de recherche, Université de Bordeaux
<i>Rapporteurs :</i>	M. Franck Lépine M. Lionel Poisson	Chargé de recherche, Université de Lyon Chargé de recherche, CEA Saclay
<i>Examineur :</i>	M. Christian Cornaggia	Directeur de recherche, CEA Saclay
<i>Membre invité :</i>	Mme. Caterina Vozzi	Chargé de recherche, CNR Milan
<i>Directeurs de thèse :</i>	M. Éric Mével M. Yann Mairesse	Professeur des universités, Université de Bordeaux Chargé de recherche, Université de Bordeaux

Étude des dynamiques moléculaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre élevé

Résumé Grâce à ses propriétés (cohérence, brillance, durée), le rayonnement XUV femtoseconde produit par génération d'harmoniques d'ordre élevé est utilisé comme un processus de sonde pour l'étude de dynamiques atomiques et moléculaires, avec une bonne résolution spatiale et temporelle (femtoseconde voire attoseconde). Ainsi, des dynamiques rotationnelles ont été résolues sur des petits systèmes moléculaires (N_2 , CO_2). Les travaux de cette thèse ont consisté à étendre les méthodes de spectroscopie harmoniques et les appliquer à des systèmes moléculaires complexes d'intérêt femtochimique. Parmi elles, nous présenterons la génération d'harmoniques à deux sources, le réseau transitoire d'excitation ou encore la génération d'harmoniques à deux couleurs. Ces techniques nous ont permis de résoudre des dynamiques femtosecondes dans N_2O_4 et SF_6 . La HHG est aussi utilisée comme source de rayonnement XUV, en jouant le rôle d'impulsion pompe lors d'expériences de type pompe-sonde. Cette approche a été utilisée pour l'étude du dichroïsme circulaire de photoélectrons de molécules chirales ionisées par un champ XUV harmonique de polarisation quasi circulaire. Nous nous attarderons à détailler la découverte de cette nouvelle source XUV femtoseconde de polarisation quasi circulaire.

Mots-clefs : Interaction laser-matière ; Génération d'harmoniques d'ordre élevé ; Spectroscopie harmonique ; Physique atomique et moléculaire femtoseconde ; attoseconde ; Résonances ; Polarimétrie XUV ; CRATI (Channel-Resolved Above Threshold Ionization) ; Imagerie de vecteur vitesse ; Ionisation au-dessus du seuil ; Molécules chirales ; Dichroïsme circulaire de photoélectrons ; N_2 ; CO_2 ; N_2O_4 ; SF_6 ; Fenchone ; Limonène.

Studies of molecular dynamics probed by High Harmonic Generation

Abstract High harmonic generation (HHG) spectroscopy has proven to be a promising tool (like probe in pump-probe experiments) in revealing the atomic and molecular dynamics with the potential for subangstrom spatial resolution and subfemtosecond temporal resolution. Then, rotational dynamics have been resolved on small molecular systems (N_2 , CO_2). This thesis looks to extending HHG spectroscopy methods to probe the structure and the dynamic of complex molecular systems. We will describe the two sources high harmonic generation, the transient grating of excitation and the two-color high harmonic generation. We enable to resolve the femtosecond nuclear dynamics in N_2O_4 and SF_6 . HHG is also used like a XUV radiation source, playing the role of pump pulse. This approach has been used for the study of photoelectron circular dichroism. An XUV harmonic field with a quasi-circular polarization ionizes chiral molecules. In this manuscript, we will develop this new femtosecond XUV and quasi circular polarization radiation.

Keywords : Laser-matter interaction ; High harmonic generation ; atomic and molecular femtosecond physics ; attosecond ; Resonances ; XUV Polarimetry ; CRATI (Channel-Resolved Above Threshold Ionization) ; Velocity Map Imaging ; Photoelectron Spectrometry ; Above Threshold Ionization ; Chiral molecules ; Photoelectron Circular Dichroism ; N_2 ; CO_2 ; N_2O_4 ; SF_6 ; Fenchon ; Limonene.

REMERCIEMENTS

Voici venu le temps des remerciements. Je l'avoue, j'ai rêvé de ce moment, surtout durant l'écriture de ma thèse. Je tiens en premier à remercier tout le CELIA, les membres de mon jury, ma famille et ami(e)s. C'est grâce à l'aide de chacun que j'ai pu faire cette thèse, la mener à terme et la réussir. Alors, MERCI à tous. Je démarre par les membres du jury : merci aux rapporteurs, Franck Lépine et Lionel Poisson, d'avoir pris du temps durant leurs vacances pour lire ma thèse. Merci aussi à Christian Cornaggia, Laurent Bonnet et Caterina Vozzi pour vos suggestions de corrections, vos conseils et discussions scientifiques.

Bien sûr, merci à mes directeurs de thèse Eric Mével et Yann Mairesse.

Je remercie Eric pour son aide tout au long de cette thèse, qui m'a soutenu dans mes projets et permis d'obtenir une mission de monitorat. Je le remercie sincèrement car cela me tenait à coeur. Ses conseils m'ont été très bénéfiques et le sont encore. Celui et celle qui m'ont énormément donné et fait grandir en salle d'expérience mais pas seulement sont sans aucun doute Yann Mairesse et Valérie Blanchet. Une sacrée équipe ! J'ai adoré travailler avec eux, même à des heures tardives mais toujours dans une bonne ambiance, des restos (ou pas) et de bons fous rires. Particulièrement, je tiens à remercier Yann en tant que co-directeur de thèse mais aussi en tant que personne. Je souhaite à beaucoup d'autres doctorants d'avoir la chance d'être encadrés par lui. Pas trop de doctorants non plus pour qu'il puisse avoir une vie privée aussi ! (C'est aussi ça, ce qu'il m'a appris). Je remercie Valérie pour sa franchise, sa générosité et tout ce qu'elle m'a montré. Egalement, merci pour le prêt de cette énorme écran, qui en a fait saliver plus d'un et m'a aidé pour rédiger ma thèse.

Faire une thèse, c'est aussi échanger régulièrement au sein de tout un groupe. C'est pour cela que je remercie tout le groupe harmoniques et applications. Merci à Fabrice Catoire, Baptiste Fabre et Bernard Pons pour les nombreuses discussions et heures passées dans leurs bureaux à m'expliquer des codes, simulations... J'ai eu la chance de découvrir (un peu) le monde des théoriciens grâce à vous et vous avez su me faire aimer coder en fortran ! Merci aussi à Patrick Martin, Eric Constant, Ghita Geoffroy et Henri Bachau pour leurs aides pour des commandes, des formations et bien d'autres domaines.

A tous mes collègues de bureau merci ! C'était exigüe ce bureau, parfois et même souvent très masculin mais j'ai beaucoup ri ! Et peu importe les doctorants de mon bureau, j'en avais toujours un pour me rappeler que j'étais la seule doctorantE du groupe. La palme est décernée à Ondrej (avec son nescafé, je n'en dirai pas plus) puis Antoine et Mikev étaient pas mal aussi, ah il faut que je mette Fabrice dans la boucle je crois ! Mais merci à Hartmut, Charles, Ludo et David pour leur gentillesse et leur côté plus modéré ! C'était super cette vie de thésard ! Bien sûr, un grand merci à Mathieu, copain de promo et de galère et de

REMERCIEMENTS

bonheur. Contente que cette thèse s'achève pour moi et pour toi, et que l'on ait partagé tout ces moments. Surtout les restos à n'en plus finir tous les soirs d'écriture.

Je tiens à remercier aussi Dominique, Stéphane, Frédéric, Rodrigue, Capucine, Fanny. Tout d'abord car sans vous il n'y aurait pas de laser mais aussi pour le temps qu'ils ont passé à m'expliquer tel ou tel détail et à réaligner, redémarrer le laser... Merci Nikita pour ton aide en salle d'expérience et pour le lavage au kärcher de la plaque du compresseur ! Cette journée était fabuleuse ! Merci aussi à Laurent et Alain pour leurs aides qu'on ne compte plus et qui est indispensable et Anatoly et ses fabuleux programmes Labview. Un grand merci à Céline, Emmanuelle et Sophie. Combien de fois je leur ai demandé des services, billets d'avion... et elles m'ont toujours aidé. Alors merci d'encadrer si bien le CELIA et les petits repas d'été et de Noël ! Merci Loïc et Elodie pour la gestion du service informatique et surtout la gestion de mon ordinateur.

Fred et Jean-Christophe, merci pour ces super discussions et vos précieux encouragements. Un grand merci aussi à Jean-François Boudet, Maud Versteegen et Hervé Jouin qui m'ont accepté dans leur équipe pédagogique pour enseigner. Merci surtout à Hervé, qui m'a beaucoup aidé en ce qui concerne la façon d'enseigner et pour tout le reste. J'ai réellement rencontré au CELIA des personnes humainement super et différentes. Désolé j'oublie forcément des noms.

J'ai beaucoup apprécié les collaborations que j'ai pu faire durant ma thèse avec les collègues du CEA Saclay, de Rehovot et d'Ottawa et les journées scientifiques (ou pas) passées avec eux. La liste serait longue à citer. Je remercie de manière générale le groupe de Thierry Ruchon et Pascal Salières, Nirit Dudovich, Olga Smirnova et Misha Ivanov, Albert Stelow et Dave Villeneuve.

Merci aussi à Dimitri Batani et Philippe Balcou sans qui je n'aurai pas pu aller au Canada et de m'avoir accepté au CELIA.

J'ai appris aussi et beaucoup grâce à mon entourage, sans qui, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est. Ma famille, celle de mon doudou, mes amis et amies ont été d'un soutien énorme ! Alors, un grand merci. Particulièrement, merci à mon frère Paul pour ses visions très "économiques" de ma thèse, au sens propre et figuré, qui m'ont aidé et pour s'être transformé en "étudiant", ce qui m'a aidé lors de mes premiers enseignements à l'université. A mes parents, toujours là, comme d'habitude qui m'ont toujours apporté des conseils et sans qui je n'aurai pas fait cette thèse. Non loin de là, mamie, que j'aime. Mais aussi, la famille de mon chéri, qui ont bien suivi mes aventures, n'est ce pas Vanou ? Mes amis, qui sont toujours là, même après une thèse. Je vous ai souvent dit que je ne pouvais pas sortir, trop fatiguée... Et pourtant, vous étiez là ! Merci surtout à Adèle et les parties de shopping, Antoine et Geneviève et de bons petits restos et des soirées de salsa, Benjamin et Julien et les fous rires, Caro et Charlie pour des parties raclettes, crêpes, brunch et des moments importants. Et surtout à Mélanie, prête à marcher pendant deux heures avec moi avant ma soutenance au milieu de la nuit pour que je dorme ! Cette fille est dingue mais je l'adore ! La personne qui mériterait d'obtenir le diplôme de doctorat est sans aucun doute mon doudou. Merci à toi pour tout. Cette thèse c'est aussi la tienne, tu m'as énormément soutenu et tu continues en plus !! Je t'aime, tu as de nombreuses qualités et tu es une personne de qualité. Merci.

TABLE DES MATIÈRES

1	Description du mécanisme de génération d'harmoniques et spectroscopie harmonique	11
1.1	Propriétés de la génération d'harmoniques	11
1.1.1	Dispositif expérimental	14
1.1.2	Dépendance en pression	16
1.1.3	Dépendance en intensité	19
1.1.4	Effet de la polarisation du laser	20
1.2	Modélisation quantique bidimensionnelle : approximation du champ fort et équations du point selle	21
1.2.1	Modèle quantique de Lewenstein (approximation en champ fort) . .	21
1.2.2	Champ harmonique rayonné	23
1.2.3	Résolution des équations du point selle	23
1.2.4	Cas d'une polarisation elliptique	26
1.3	Modèle simple d'émission harmonique en champ lointain	36
1.3.1	Largeur spectrale des harmoniques des trajectoires courtes et longues	39
1.3.2	Divergence des harmoniques des trajectoires courtes et longues . . .	39
1.3.3	Cartographie de la dépendance en ellipticité	41
1.4	Structures spatio-spectrale	42
1.4.1	Étude en fonction de la pression	43
1.4.2	Étude en fonction de l'intensité laser	44
1.4.3	Étude en fonction de l'ellipticité du champ générateur	49
1.5	Spectroscopie harmonique	51
1.5.1	Spectroscopie avec une source de photons XUV	53
1.5.2	Spectroscopie harmonique (informations dans le milieu générateur lui-même)	54
1.5.3	Conclusion	62
2	Dynamique vibrationnelle de N₂O₄ sondée à l'aide de la génération d'harmoniques à deux couleurs	65
2.1	État de l'art	66
2.2	Excitation du système : Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle	71
2.2.1	Effet Raman conventionnel	71
2.2.2	Diffusion Raman stimulée et diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle	72
2.3	Résultats expérimentaux et interprétation	76
2.3.1	Dispositif expérimental	76

2.3.2	Résultats marquants	77
2.4	Perspectives et origines possibles de la sensibilité des harmoniques aux dynamiques moléculaires	93
2.4.1	Dynamique de l'ion	93
2.4.2	Modélisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé	95
2.4.3	Études dynamiques : Évolution de la fonction de corrélation en fonction du délai pompe-sonde	99
2.5	Conclusions	103
3	Spectroscopie harmonique d'un système moléculaire polyatomique : SF₆	105
3.1	Spectroscopie de SF ₆	105
3.1.1	Spectroscopie de SF ₆	106
3.1.2	Génération d'harmoniques à canaux multiples dans SF ₆	110
3.2	CRATI (Channel Resolved Above Threshold Ionization)	111
3.2.1	Principe	111
3.2.2	Montage expérimental	113
3.2.3	Procédure de calibration	115
3.2.4	Analyse des résultats à 400 nm	116
3.2.5	Étude en fonction de la longueur d'onde du champ laser fondamental	116
3.2.6	Calculs de sections efficaces d'ionisation tunnel	119
3.2.7	Modèle simple de génération d'harmoniques	121
3.3	Étude expérimentale de l'émission harmonique	123
3.3.1	Mesures expérimentales	124
3.3.2	Polarimétrie du rayonnement	126
3.4	Métrologie attoseconde : mesure RABBIT	130
3.4.1	Principe	130
3.4.2	Résultats expérimentaux	131
3.5	Conclusion et perspectives	133
4	Dynamiques vibrationnelles de SF₆ étudiées par des techniques interférométriques	135
4.1	Modes vibrationnels de SF ₆	136
4.2	Réseau Transitoire d'Excitation (RTE)	140
4.2.1	Principe	140
4.2.2	Dispositif expérimental et alignement	142
4.2.3	Résultats expérimentaux avec le RTE	144
4.2.4	Interprétation et conclusion	146
4.2.5	Révélation de la dynamique du dimère	149
4.3	Génération d'harmoniques à deux sources (GHDS)	152
4.3.1	Principe	152
4.3.2	Dispositif expérimental et alignement	154
4.3.3	Résultats expérimentaux avec la génération à deux sources : intensité et phase harmonique	156
4.3.4	Transformée de Fourier temporelle : amplitude des modulations temporelles de l'amplitude et phase harmonique	157
4.3.5	Influence des canaux d'ionisation	161

4.3.6	Spectroscopie encodée dans la dérive de fréquence	163
4.4	Conclusion et Perspectives	165
5	Étude du Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons (DCP) avec une source harmonique XUV, femtoseconde et quasi-circulaire	167
5.1	Polarimétrie des harmoniques	169
5.1.1	Dispositif expérimental dans l’XUV	169
5.1.2	Polariseur XUV	171
5.1.3	Contrôle de l’ellipticité du champ fondamental	172
5.1.4	Détermination expérimentale de l’état de polarisation du rayonnement harmonique.	173
5.1.5	Étude du rayonnement de l’harmonique 5 généré dans l’argon	177
5.1.6	Sources XUV femtosecondes de polarisation circulaire exploitables pour des mesures de dichroïsme circulaire	182
5.2	Application de la source fs-VUV elliptique : Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons (DCP)	184
5.2.1	Simulation classique des spectres de photoélectrons obtenus par ionisation à un photon	188
5.2.2	Spectromètre Imageur de Vecteurs Vitesse (VMI)	193
5.2.3	Distributions angulaires de photoélectrons obtenues avec des molécules chirales	195
5.3	Résultats expérimentaux : DCP harmonique	198
5.3.1	Résultats obtenus avec un rayonnement XUV : harmonique et synchrotron	198
5.3.2	Dichroïsme circulaire de photoélectrons étudié lors de l’ionisation à un photon elliptique de la fenchone	202
5.4	DCP multiphotonique	209
5.4.1	Les différents régimes d’ionisation	209
5.4.2	Distribution angulaire de spectres de photoélectrons en ionisation multiphotonique	210
5.4.3	Étude du limonène	212
5.4.4	Étude de la Fenchone ionisé par un champ Infrarouge	214
5.4.5	Perspectives : étude de l’ionisation de la fenchone/limonène en régime tunnel	215
5.5	Conclusion et Perspectives	216
	Bibliographie	224

INTRODUCTION

Les travaux expérimentaux réalisés durant cette thèse ont été effectués au laboratoire CELIA au sein du groupe Harmoniques et applications, sous la direction de Éric Mével et de Yann Mairesse. Leur programme de recherche est essentiellement concentré sur l'étude de l'interaction laser-matière et plus précisément l'étude des dynamiques moléculaires sondées par génération d'harmoniques d'ordre élevé. Un spectromètre imageur de vecteurs vitesse est maintenant mis à disposition dans la salle Aurore 1, où les différentes expériences ont été réalisées. Il a été construit, testé et caractérisé par Charles Handschin, ancien doctorant du groupe. Avec ce spectromètre et la venue de Valérie Blanchet du laboratoire LCAR (Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité) de Toulouse, avec qui j'ai beaucoup travaillé, nous avons pu entreprendre dans l'équipe des études de femtochimie, science basée sur l'étude résolue en temps d'une réaction chimique à l'échelle femtoseconde. C'est dans ce cadre-là, que cette thèse a débuté, à l'intersection de deux domaines de recherche, qui sont la spectroscopie harmonique et la femtochimie. Le groupe est aussi constitué de théoriciens. Les résultats expérimentaux, sont confrontés à des simulations, étape nécessaire pour donner un sens et une origine aux phénomènes complexes observés. Les travaux théoriques présentés dans cette thèse ont été co-encadrés par Baptiste Fabre, Fabrice Catoire et Bernard Pons.

L'étude de l'interaction laser-matière connaît un essor considérable depuis l'invention des lasers dans les années 60.

Les développements technologiques sur les sources lasers ont permis d'obtenir des impulsions dans le visible et le proche infrarouge de plus en plus courtes, de quelques femtosecondes ($1\text{ fs}=10^{-15}\text{ s}$), atteignant des durées limites proche du cycle optique (période de 2.66 fs pour une longueur d'onde de 800 nm). La durée de ces impulsions permet d'étudier des dynamiques moléculaires à l'échelle femtoseconde à l'aide d'expériences pompe/sonde. Dans ces expériences, une première impulsion (pompe) crée une excitation atomique ou moléculaire et une deuxième impulsion (sonde), retardée en temps sonde la dynamique du système à différents instants. On peut suivre, par exemple, en temps réel des vibrations ou rotations moléculaires, des dissociations ou des excitations électroniques impliquant des états de transition, dont les temps caractéristiques sont essentiellement compris entre quelques dizaines de femtosecondes et plusieurs centaines de picosecondes.

Cette science a connu un essor important dans les années 90 suite aux travaux d'A. H. Zewail couronnés par le prix Nobel de chimie en 1999. La volonté de résoudre des dynamiques de plus en plus brèves, typiquement de l'ordre de la femtoseconde voir attoseconde ($1\text{ as} = 10^{-18}$), qui est l'échelle de temps caractéristique de mouvements électroniques au sein de systèmes atomiques ou moléculaires s'est confrontée à quelques difficultés tech-

niques.

La relation $\Delta\omega\Delta t_{min} = 4\ln 2$ (pour un spectre Gaussien) impose une largeur spectrale d'au moins 18 eV pour produire une impulsion de 100 attosecondes. Il faut donc que l'énergie centrale du spectre soit au moins de 9 eV, c'est à dire dans la région spectrale de l'ultraviolet du vide (VUV), voir même dans l'extrême ultraviolet (XUV). Le rayonnement XUV fs peut alors être utilisé comme impulsion sonde venant ioniser le système par absorption d'un seul photon. L'observation en fonction du délai pompe-sonde de fragments de réaction ainsi que des électrons éjectés lors de l'ionisation permet de remonter aux voies réactionnelles de la dynamique qui a été initiée par une première impulsion pompe. On évite ainsi de perturber trop fortement le système moléculaire comme c'est le cas avec un processus multiphotonique où les forts éclaircissements laser requis peuvent induire des couplages entre états ou résulter par des déplacements lumineux (effet Stark dynamique) conséquents.

La génération d'une telle source peut être obtenue par la génération d'harmoniques d'ordre élevé, co-découverte par [McPherson 87] et [Ferry 88]. Ce phénomène hautement non-linéaire apparaît lorsque l'on soumet un gaz atomique ou moléculaire à un champ laser intense, de fréquence ω_0 , dont l'éclaircissement est de l'ordre de 10^{14} W/cm². Le rayonnement émis lors de cette interaction est constitué d'harmoniques impaires de la fréquence fondamentale du champ laser de génération et peut s'étendre jusqu'à quelques centaines d'électronvolts, voir même atteindre des énergies de photons dépassant le kiloélectronvolt. Aujourd'hui, ce rayonnement, dont les caractéristiques ont été largement étudiées est connu pour être peu divergent, de même direction de propagation que le faisceau de génération, cohérent, se présentant sous la forme d'un train d'impulsions attosecondes espacées d'une demi période optique [Hentschel 01], [Paul 01], [Mairesse 03], [Tzallas 03]. Nous disposons ainsi d'une source permettant de réaliser des expériences de spectroscopie XUV femtoseconde.

La compréhension du mécanisme de génération par une molécule permet d'envisager un autre type d'expériences. Le mécanisme de génération a été décrit par un modèle semi classique en trois étapes. Sous l'effet du champ laser intense, un électron est arraché à la molécule et revient vers l'atome ou la molécule parent. L'interaction produit alors un rayonnement dipolaire dont l'énergie de photon est reliée à l'énergie cinétique qu'a accumulé l'électron durant son excursion. Le rayonnement, constitué de fréquences harmoniques impaires de la fréquence fondamentale du laser peut aller jusqu'à des énergies de photons dépassant le keV. La longueur d'onde de De Broglie de l'électron $\lambda_{DB} = h/p$, de valeur caractéristique aux dimensions des orbitales atomiques ou moléculaires fait de la génération d'harmoniques d'ordre élevé une sonde extrêmement sensible aux structures électroniques du milieu de génération. L'observation du rayonnement et l'analyse de ses caractéristiques (en amplitude, phase, polarisation, direction d'émission) permettent de remonter à des informations structurales du milieu de génération lui-même. Des études pompe-sonde sont maintenant utilisées pour sonder au moyen du rayonnement harmonique lui-même des dynamiques initiées par une première impulsion excitatrice. Aujourd'hui, ce domaine de spectroscopie harmonique s'est développé. Il a permis de révéler des dynamiques picosecondes rotationnelles comme dans N₂ [Jin 12], O₂ [Levesque 07], CO₂ [Vozzi 05] mais aussi vibrationnelles pour N₂O₄ [Li 08] et SF₆ [Wagner 06] à l'échelle de la femtoseconde. Des dynamiques de dissociation de Br₂ [Wörner 10a], CH₃I et CF₃I [Tehlar 13] mais aussi des dynamiques de relaxations vibroniques à travers une intersection conique dans le système moléculaire de NO₂ [Ruf 12a]. A l'échelle attoseconde, des dynamiques nucléaires et élec-

troniques ont été révélées en étudiant la dynamique entre les instants d’ionisation et de recombinaison de chaque harmonique.

Le début de cette thèse s’inscrit dans ce contexte, où la génération d’harmoniques est utilisée soit comme une source de rayonnement XUV soit comme une sonde du milieu générateur lui-même, où maintenant il existe une réelle volonté d’étendre ces études de spectroscopie harmonique vers des systèmes moléculaires polyatomiques de spectroscopie complexe.

Pour des systèmes moléculaires, le mécanisme de génération d’harmoniques est plus complexe que celui régissant la génération d’harmoniques dans les atomes. Dans les molécules, le canal d’ionisation du premier état excité et les canaux d’ionisation plus profonds sont proches en énergie. Ces canaux peuvent être impliqués dès l’ionisation tunnel, première étape du mécanisme de génération d’harmoniques. Le champ laser est suffisamment intense pour que l’ionisation ait lieu à partir de canaux d’ionisation plus profonds en énergie. L’orientation de la molécule par rapport à l’axe de polarisation du champ générateur influence aussi les probabilités d’ionisation. De plus, le champ laser peut coupler des canaux entre l’ionisation et la recombinaison. Enfin, comme le processus de génération est cohérent, toutes ces contributions sont sommées de manière cohérente, pouvant rendre l’interprétation des signaux harmoniques et l’identification des différentes contributions des canaux d’ionisation difficile. Toutefois, il est possible d’accéder à la dynamique du paquet d’ondes initiée par l’impulsion pompe.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre rappelle d’abord les généralités sur les caractéristiques et le processus de génération du rayonnement harmonique d’ordre élevé. Nous développons ensuite une discussion sur la génération d’harmoniques en polarisation elliptique et présentons une étude sur l’origine des structures spatio-spectrales observées expérimentalement. Enfin, nous introduisons la notion de spectroscopie harmonique et les enjeux actuels.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 sondée par génération d’harmoniques d’ordre élevé à deux couleurs.

Des précédentes études montrent que le signal harmonique est fortement modulé lorsque la molécule vibre [Li 08], [Spanner 12], [Le 12]. Ces travaux font partie des premières expériences de spectroscopie harmonique réalisées sur des gros systèmes moléculaires. L’origine des modulations temporelles du signal harmonique (de l’ordre de 20 %) a suscité l’intérêt d’un grand nombre d’équipes qui ont alors orienté leurs travaux sur cette problématique. Aujourd’hui, des questions, finalement assez générales en spectroscopie harmonique sont en suspens. Avec cette étude, nous montrerons les multiples difficultés rencontrées en spectroscopie harmonique. En utilisant différentes approches (simulations et expériences), nous essaierons notamment de comprendre l’influence de l’impulsion de génération sur la dynamique vibrationnelle initiée et d’identifier les canaux d’ionisation impliqués dans le processus de génération.

Dans un troisième chapitre, nous étudierons le processus de génération d’harmoniques pour un système polyatomique et non alignable, SF_6 . L’enjeu est d’identifier et de résoudre les multiples canaux d’ionisation impliqués lors du processus de génération d’harmoniques. Dans ce but, nous explorerons différentes techniques de caractérisation du processus d’harmoniques. On caractérise ici le plus complètement possible le champ XUV rayonné en mesurant son spectre, sa polarisation, son ellipticité et les temps d’émission des harmoniques à travers des mesures de polarimétrie des harmoniques et de métrologie attoseconde. Les

canaux d'ionisation sélectionnés lors de la première étape de la génération d'harmoniques seront déterminés par une technique de mesures en covariance appelé CRATI (Channel Resolved Above Threshold Ionization). Nous verrons que l'harmonique 17 du SF₆ est fortement elliptique (80%) avec seulement 20% d'ellipticité laser. De telles ellipticités sont remarquables et ont été peu observées jusqu'alors en génération d'harmoniques. Nous verrons dans le dernier chapitre de cette thèse, des applications possibles avec une telle source.

Dans un quatrième chapitre, nous étudierons la dynamique vibrationnelle de SF₆ induite par Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle à l'aide de la spectroscopie harmonique. Trois modes vibrationnels actifs Raman sont détectés ainsi que la dynamique de dimères de SF₆. Au moyen de diverses techniques interférométriques, couplées à des calculs, l'étude révèle la réponse du signal harmonique en amplitude et en phase liée aux mouvements nucléaires. Pour cette étude, nous emploierons deux techniques expérimentales : l'une est le réseau d'excitation transitoire. L'autre est la génération d'harmoniques à deux sources.

Dans le cinquième et dernier chapitre de cette thèse, nous nous proposons de démontrer que la génération d'harmoniques dans le SF₆ permet d'obtenir une source XUV quasi-circulairement polarisée pouvant être utilisée pour des études de dichroïsme circulaire dans des molécules chirales.

Le début du chapitre décrira l'expérience de polarimétrie optique permettant de mesurer l'ellipticité des harmoniques. Dans une seconde partie, nous détaillerons l'expérience qui nous a permis d'enregistrer des spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire en fonction de l'énantiomère. Ces spectres représentent la distribution angulaire des photoélectrons éjectés lors de l'ionisation de la molécule par un rayonnement harmonique elliptique. À partir de ces résultats, nous verrons comment caractériser à la fois l'état de polarisation du rayonnement harmonique lui-même et le dichroïsme circulaire femtoseconde de la fenchone et du limonène. Ces résultats sont appuyés de simulations quantiques. Enfin, en troisième partie, nous montrerons une étude complète du dichroïsme circulaire dans la fenchone en fonction du régime d'ionisation : à un photon, 3 photons UV, 6 photons IR et en régime tunnel.

CHAPITRE 1

DESCRIPTION DU MÉCANISME DE GÉNÉRATION D'HARMONIQUES ET SPECTROSCOPIE HARMONIQUE

1.1 Propriétés de la génération d'harmoniques

La génération d'harmoniques d'ordres élevés a été co-découverte par [McPherson 87] et [Ferry 88]. Ce phénomène hautement non-linéaire apparaît lorsque l'on soumet un gaz atomique ou moléculaire à un champ laser intense, de fréquence ω_0 , dont l'éclairement est de l'ordre de 10^{14} W/cm². L'interaction produit alors un rayonnement constitué de fréquences harmoniques impaires de la fréquence fondamentale du laser. L'allure schématique du spectre produit est montré en figure 1.1 a).

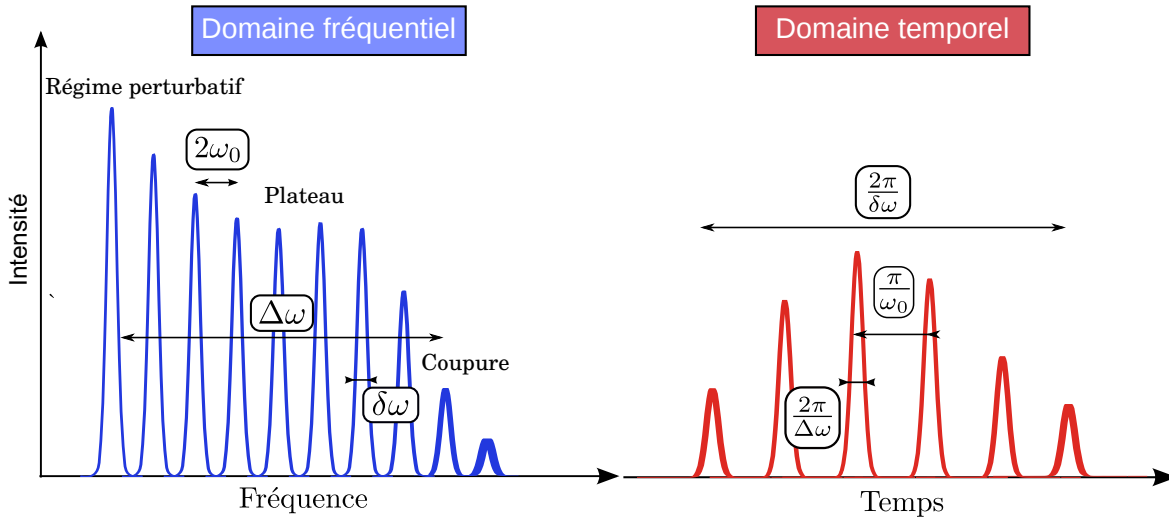


FIGURE 1.1 – Allure schématique de l'émission harmonique a) dans le domaine fréquentiel b) dans le domaine temporel. Figure du manuscrit de Charles Handschin [Handschin 13]

Pour les toutes premières harmoniques, nous observons une décroissance rapide en amplitude. Cette première région est décrite par un régime perturbatif. Elle est suivie d'un plateau où l'efficacité de génération est à peu près constante. Enfin, nous observons une

forte décroissance dans la région de la coupure jusqu'à la suppression du signal harmonique. Dans le domaine temporel, le rayonnement est émis sous la forme d'un train d'impulsions attosecondes séparées d'une demi-période optique du champ générateur, figure 1.1 b) [Paul 01]. La durée du train est de l'ordre de la moitié de la durée de l'impulsion de génération [Mairesse 05].

Dans les années 1990, la génération d'harmoniques par un atome unique a été décrit comme un processus en trois étapes schématisé sur la figure 1.2 [Corkum 93], [Schafer 93]. Cette modélisation semi-classique permet de donner une vision simple du phénomène et reproduit assez bien la plupart des propriétés de la génération d'harmoniques.

Ionisation tunnel

Considérons un électron, plongé dans un potentiel atomique. Sous l'effet du champ laser intense, d'intensité proche de 10^{14} W/cm², le potentiel coulombien peut être abaissé localement. Il se crée alors une barrière. Une fraction de la fonction d'onde électronique peut se libérer de l'attraction du potentiel coulombien et traverser cette barrière. Ce phénomène d'ionisation tunnel constitue la première étape du processus de génération d'harmoniques.

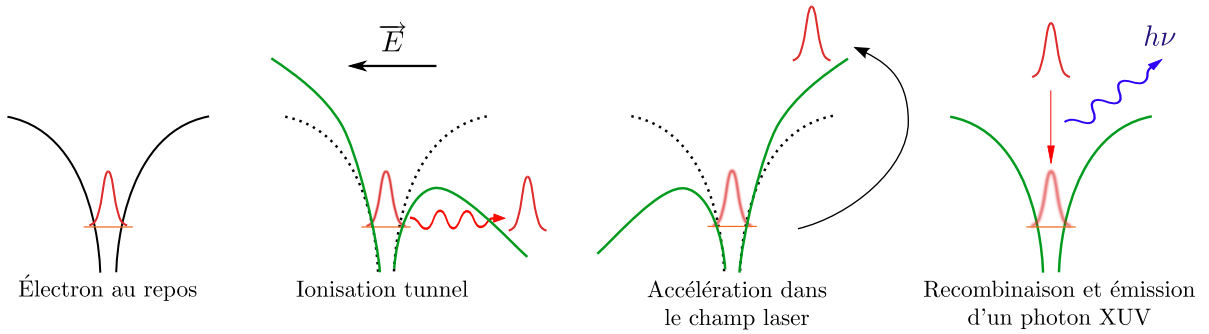


FIGURE 1.2 – Schématisation du modèle en trois étape. Figure extraite de la thèse de Julien Higuët [Higuët 10].

Accélération

L'électron libéré est ensuite accéléré par le champ laser dans le continuum. L'approximation du champ fort consiste à négliger le potentiel ionique durant ce mouvement [Keldysh 65]. Lorsque le champ change de signe, l'électron est ramené vers l'ion parent. L'électron accumule de l'énergie cinétique durant son excursion. Les trajectoires des électrons qui reviennent sur l'ion parent dépendent de l'instant d'ionisation exprimé ici en fonction de la phase du champ laser et de l'énergie cinétique acquise. Quelques trajectoires correspondant à des phases d'émission comprises entre 0 et $\pi/2$ sont représentées en figure 1.3. Nous voyons que l'énergie cinétique de l'électron augmente avec l'instant d'ionisation jusqu'à atteindre un maximum puis rediminue. De part et d'autre de cette trajectoire correspondant à l'énergie cinétique maximale lors du retour sur l'ion parent, il existe deux types de trajectoires électroniques conduisant à une même énergie cinétique.

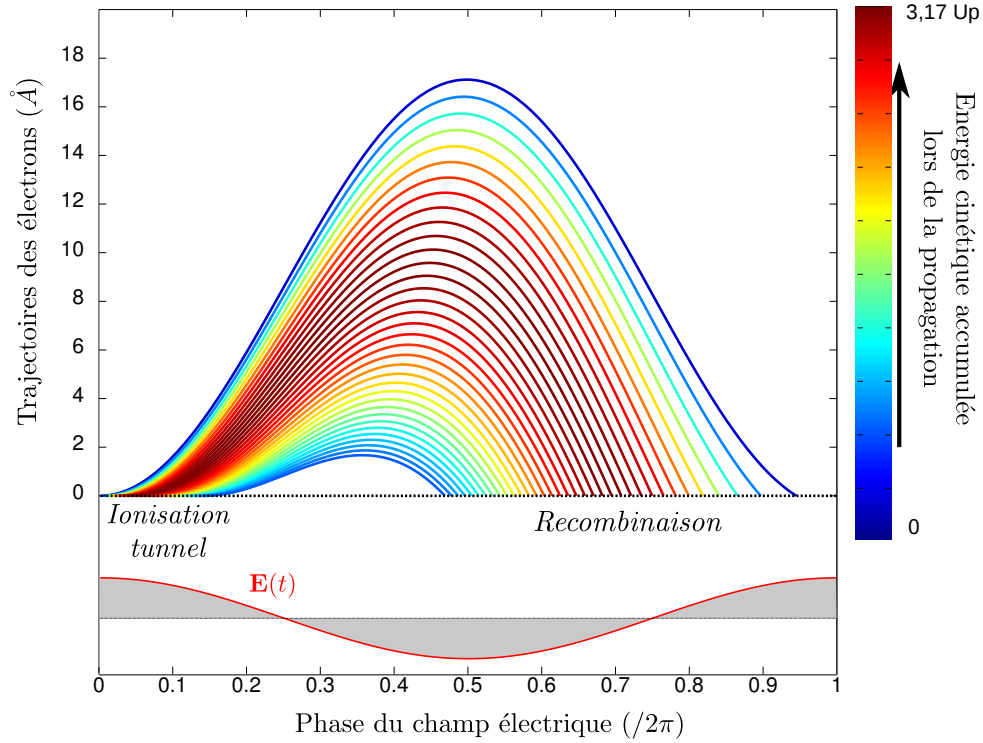


FIGURE 1.3 – Trajectoires des électrons dans le continuum pour un éclairage $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ à 800 nm. La couleur des trajectoires représente l'énergie cinétique acquise par l'électron au moment de la recombinaison sur l'ion parent. L'amplitude du champ électrique est représentée en grisée. L'ordre harmonique des trajectoires courtes croît avec l'évolution temporelle de l'intensité et décroît pour les trajectoires longues. L'énergie cinétique maximale est atteinte pour une énergie de $3,17 U_p$.

Ces deux types de trajectoires sont appelées courtes et longues car les temps d'excursion dans le continuum sont respectivement plus courts ou plus longs que celui de la trajectoire d'énergie maximale. Nous verrons qu'elles n'ont pas les mêmes caractéristiques.

Recombinaison radiative

Lorsque l'électron revient vers l'atome parent, il peut se recombiner et émettre un photon XUV, d'énergie $h\nu$. Cette énergie est égale à $h\nu = I_p + E_{cin}$. L'énergie du photon dépend à la fois du potentiel d'ionisation de l'atome I_p et de l'énergie cinétique accumulée par l'électron E_{cin} . Classiquement, l'énergie cinétique maximale atteinte est égale à $3,17 U_p$, où U_p est le potentiel pondéromoteur. Cette valeur est obtenue en résolvant les équations de Newton, qui définissent les trajectoires des électrons. Le potentiel U_p correspond à l'énergie cinétique moyenne acquise par un électron initialement au repos et oscillant dans un champ électromagnétique, d'amplitude E et de longueur d'onde λ . Il est égal à :

$$U_p = \frac{E^2}{4\omega_0^2}, \quad (1.1)$$

en unités atomiques.

Il vaut :

$$U_p[\text{eV}] = 9,33 \times I[10^{14} \text{ W/cm}^2] \times \lambda^2[\mu\text{m}^2] \quad (1.2)$$

La position de la coupure, c'est-à-dire l'harmonique générée la plus élevée, est alors définie par :

$$h\nu_{max} = I_p + 3,17U_p \quad (1.3)$$

Expérimentalement, cette position nous permet d'estimer l'intensité laser au niveau de la zone de génération connaissant l'ordre harmonique de coupure. La position de la coupure peut être repoussée en augmentant l'intensité laser ou la longueur d'onde de génération. Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'il y a des limitations et que l'on ne peut pas indéfiniment augmenter l'intensité laser. Des simulations ont montré que l'efficacité de génération suivait une loi en λ^{-6} [Tate 07] et cela a été confirmé expérimentalement [Shiner 09]. Avec l'augmentation de la longueur d'onde de génération, la période d'oscillations du champ électrique décroît. Le paquet d'ondes électronique passe plus de temps dans le continuum. Il subit alors un étalement transverse plus important ce qui réduit la probabilité de recombinaison.

Harmoniques

Ce modèle décrit la génération d'harmoniques émises au cours d'un demi-cycle optique et ne prend en compte que la réponse d'un atome unique au champ laser. Ce processus va se répéter tous les demi-cycles optiques, de façon antisymétrique (changement de signe du champ E), à chaque fois que le champ laser sera suffisamment intense pour permettre à l'électron de s'échapper. Le signal harmonique va alors se construire de manière cohérente et apparaître sous la forme d'un spectre constitué des fréquences harmoniques impaires du champ fondamental. Pour interpréter le signal harmonique que nous détectons dans notre laboratoire, il est important de considérer aussi des effets macroscopiques. Les différents atomes dans le milieu gazeux peuvent chacun émettre un rayonnement harmonique. Le signal harmonique total mesuré est alors le résultat de la somme cohérente de rayonnements individuels émis par ces différents émetteurs.

Dans la suite, nous décrivons brièvement les effets collectifs et les phénomènes macroscopiques de l'émission harmonique par le milieu. Nous avons fait le choix d'introduire l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux comme l'intensité, la pression du jet de gaz ou encore la polarisation du laser sur la génération d'harmoniques de manière phénoménologique.

Avant cela, nous décrivons le système laser que nous avons utilisé pour la majorité des expériences effectuées durant cette thèse.

1.1.1 Dispositif expérimental

La chaîne laser

La source laser que nous avons utilisé est le laser Aurore du CELIA, présentée en figure 1.4. Le fonctionnement de cette chaîne est basée sur la technique CPA (Chirp Pulse Amplification). Les impulsions en sortie d'oscillateur Ti-Saphir sont étirées avant d'être amplifiées dans un amplificateur régénératif, puis dans un amplificateur cryogéné multi-passage, à l'aide de quatre laser de pompe Nd : YLF (30W). En plus, le laser dispose d'une boucle de rétroaction Dazzler-Wizzler (conçu par l'entreprise Fastlite). Elle permet de compenser au mieux les termes de phase non linéaire acquis lors de la propagation du

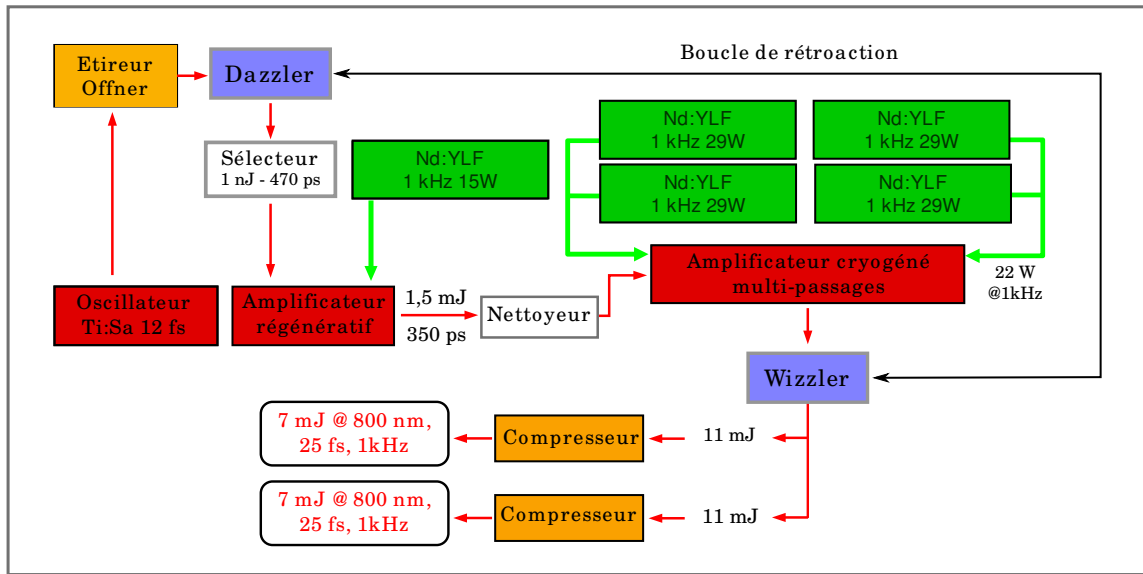


FIGURE 1.4 – Diagramme représentatif de la chaîne laser Aurore du CELIA. Figure extraite de la thèse de Charles Handschin [Handschin 13].

faisceau à travers les différents éléments de la chaîne laser. Un système d'asservissement du pointé laser a été mis en place au début de ma thèse. Il permet de corriger les fluctuations spatiales en suivant le barycentre du faisceau. Enfin, les impulsions étirées se propagent jusqu'aux salles d'expériences afin d'éviter des effets non linéaires dans l'air qui ont pour conséquence d'élargir la durée des impulsions et d'altérer le mode spatial. La recompression des impulsions se fait dans chaque salle d'expérience. Le compresseur est composé de deux réseaux parallèles et d'un dièdre.

Le laser délivre des impulsions de 200 ps à 1 kHz de taux de répétition pour une énergie de 2x11 mJ, réparties sur deux salles d'expériences. Durant cette thèse, les durées des impulsions que nous avons obtenues étaient de 27-28 fs en sortie de compresseur à pleine énergie.

Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental "type" de génération d'harmoniques d'ordre élevé, est présenté brièvement ci-dessous et illustré en figure 1.5 : Le faisceau laser, de longueur d'onde 800 nm est focalisé par un miroir sphérique ou une lentille (ici, la focale de la lentille est de 50 cm) au niveau du jet atomique d'argon. La buse a un diamètre de 250 μm . Un diaphragme ainsi qu'une lame quart d'onde sont placés avant la lentille pour contrôler l'énergie et la polarisation du laser. Pour le moment, cette dernière est placée de telle sorte qu'elle ne modifie pas la polarisation initiale du champ. La polarisation du champ laser est donc linéaire. Un trou de pompage différentiel est placé après la zone d'interaction. Le rayonnement harmonique, moins divergent que le faisceau de génération est transmis dans la chambre de détection. Cela permet de garder un vide de 10^{-5} mbar dans la chambre de détection, pour une pression de $10^{-3}10^{-4}$ mbar dans la chambre de génération. Un réseau

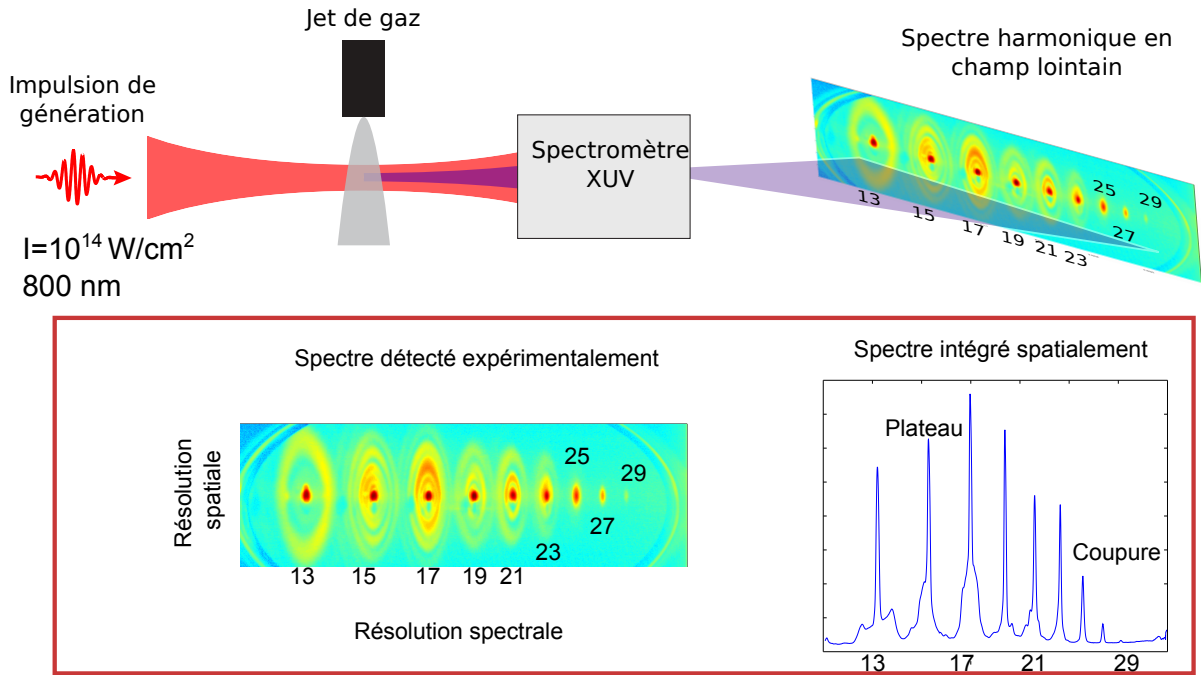


FIGURE 1.5 – Dispositif expérimental de génération d’harmoniques. Le faisceau laser IR est focalisé au niveau du jet moléculaire à une intensité de 10^{14} W/cm^2 , où est produit un rayonnement d’harmoniques. Elles sont résolues spectralement par un réseau XUV selon la dimension horizontale et spatialement suivant l’autre direction. Typiquement, en focalisant avec une lentille ou un miroir sphérique, on détecte les ordres harmoniques de 13 (limitation de la taille du détecteur) jusqu’à 29, l’ordre de coupure.

sphérique XUV à pas variable, composé en moyenne de 1200 traits/mm est placé sous incidence rasante (87°).

Le spectre harmonique est alors résolu spectralement selon la dimension horizontale et spatialement selon l’autre dimension. Le détecteur est composé de galettes de microcanaux couplées à un écran de phosphore. L’ordre zéro du réseau est bloqué de façon à ne pas envoyer sur ces dernières le rayonnement infrarouge transmis. La surface de détection est un disque de diamètre 40 mm. En appliquant certaines tensions aux galettes de microcanaux (entre 1200 V et 1800 V) et à l’écran de phosphore (2800 V - 3000 V), les photons incidents sont détectés puis convertis en photoélectrons. Eux mêmes sont convertis à leur tour en des paquet d’électrons secondaires par effet cascade et accélérés jusqu’à percuter un écran de phosphore. L’observation du spectre harmonique se fait au moyen d’une caméra CCD 12 bits refroidie, reliée à un programme d’acquisition Labview. Sur la figure 1.5, nous présentons le dispositif de génération et de détection des harmoniques accompagné d’un spectre typique s’étendant de l’ordre 13 à 29. Le spectre harmonique est résolu spectralement et spatialement, nous observons de l’émission harmonique au centre, sur l’axe et des structures plus divergentes sous forme d’anneaux. En intégrant le spectre spatialement, nous retrouvons bien deux régions caractéristiques de la génération d’harmoniques : le plateau, où l’efficacité de génération est à peu près constante pour les faibles ordres harmoniques et la coupure où le signal est plus faible. Nous expliquerons l’origine de ces structures spatiales dans la suite de ce chapitre.

1.1.2 Dépendance en pression

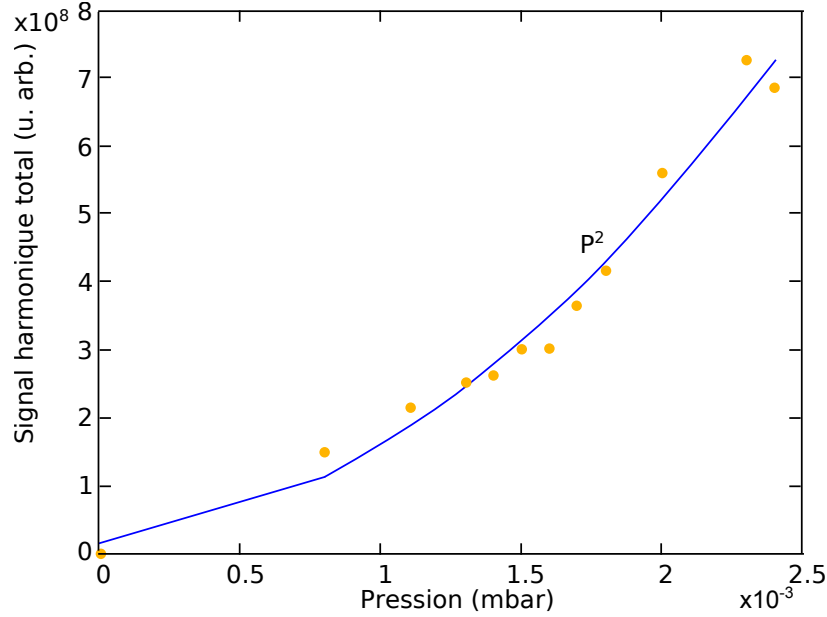


FIGURE 1.6 – Evolution du signal harmonique total en fonction de la pression de jet de gaz d'argon dans la chambre. Le signal évolue comme le carré de la pression.

Tout d'abord, étudions l'intensité du signal harmonique en fonction de la pression. Chaque spectre est la somme de 100 images, chacune prise avec un temps d'exposition de 100 ms. L'évolution du signal harmonique total détecté en fonction de la pression est montrée en figure 1.6. Le signal évolue comme le carré de la pression.

L'origine de cette dépendance du signal avec la pression est dictée par la construction macroscopique de l'émission.

Le champ harmonique macroscopique résulte de la superposition cohérente des champs harmoniques rayonnés par chaque émetteur. Si tous les champs interfèrent constructivement, l'intensité du rayonnement macroscopique évolue alors comme le carré du nombre d'émetteurs ($I \propto N^2$). L'intensité du signal harmonique, module au carré de l'amplitude du champ, croît alors comme le carré de la pression.

Lorsque la pression est trop élevée, le nombre d'émetteurs dans le milieu est important et le signal émis peut être réabsorbé par le gaz de génération [Constant 99], [Schnurer 98]. L'efficacité de génération est ainsi réduite. En pratique, nous nous arrangeons pour ne pas atteindre de telles pressions. Il existe aussi des effets d'accord de phase. La génération d'harmoniques est un processus de conversion de fréquence donc il y a une problématique de condition d'accord de phase.

Les deux effets cités sont liés à la propagation dans le volume générateur de chaque photon harmonique créé (proche de chaque maximum du champ générateur). Nous allons décrire les effets liés au caractère macroscopique de l'émission.

Le signal harmonique provient de la somme cohérente du rayonnement XUV émis par chaque atome individuellement (voir l'illustration de ce propos en figure 1.7). La vitesse de phase différente entre le champ générateur et le champ harmonique se traduit par un

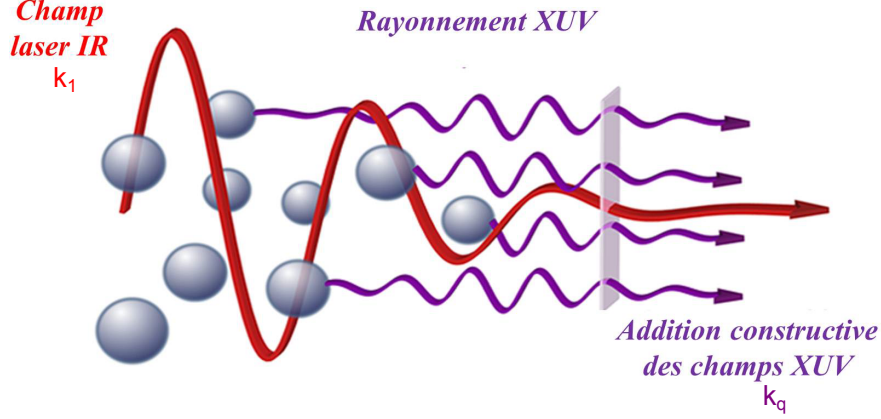


FIGURE 1.7 – Propagation des dipôles harmoniques créés à différentes phases du champ infrarouge. Figure adaptée de la thèse de [Daboussi 13].

déphasage progressif entre les ondes harmoniques émises vers l'avant depuis l'entrée du milieu jusqu'à la sortie. Le signal harmonique résultant est maximal si tous les champs interfèrent constructivement ou encore sont en phase. Cette condition d'accord de phase est atteinte lorsque $\delta k = 0$. Pour un milieu dilué, cette condition s'exprime comme [Balcou 97] :

$$\delta k = \mathbf{k}_q - q\mathbf{k}_1 + \mathbf{K} \quad (1.4)$$

où \mathbf{k}_q est le vecteur d'onde associé au champ harmonique d'ordre q . \mathbf{k}_1 est celui associé au champ fondamental. \mathbf{K} est relié au gradient de la phase du rayonnement harmonique. Lorsque le milieu est considéré comme dilué, nous supposons que l'indice du milieu vu par le champ générateur et le champ harmonique est sensiblement le même. Cette hypothèse n'est plus valable pour un milieu dense, où le nombre d'émetteurs est important. Dans ce cas, d'autres contributions interviennent dans l'expression de la condition d'accord de phase qui sont :

- La dispersion atomique. L'indice du milieu générateur vu par l'harmonique q et par le champ générateur n'est pas le même.
- La dispersion électronique. Lors de la génération d'harmoniques, le milieu est ionisé par le champ fondamental. Certains électrons sont produits et pourtant ne contribuent pas au signal harmonique. Il y a alors une dispersion introduite par les électrons libres.

Lorsque cette condition est atteinte, instinctivement on pense que plus le milieu de génération est long, plus le signal harmonique est intense. Or, il existe des limitations. Les deux grandeurs caractéristiques à prendre en compte sont la longueur de cohérence et la longueur d'absorption.

- La longueur de cohérence L_{coh} est la longueur effective du milieu de génération appelée aussi longueur de déphasage sur laquelle l'accord de phase est réalisé. Elle est définie comme la longueur qui sépare deux atomes émettant des rayonnements harmoniques

en opposition de phase :

$$L_{coh} = \frac{\pi}{\delta k} \quad (1.5)$$

- La longueur d'absorption $L_{abs}(\lambda)$ est la longueur au bout de laquelle le rayonnement est atténué d'un facteur $1/e$ du fait de l'absorption du rayonnement XUV par le milieu. Elle est définie comme étant inversement proportionnelle à la section efficace d'absorption $\sigma_{abs}(\lambda)$, qui décroît en général avec l'ordre harmonique :

$$L_{abs} = \frac{1}{N^{at}\sigma_{abs}(\lambda)} \quad (1.6)$$

N^{at} est la densité d'atomes (en atomes/cm³).

Ces effets sont importants dans les milieux denses ou longs. Dans nos expériences, nous nous sommes restreints à des milieux fins (inférieurs à la longueur de Rayleigh Z_R du faisceau laser) et à des pressions faibles (dans la zone de croissance quadratique du signal). Nous nous sommes placés dans des conditions telle que la longueur du milieu L_{med} est très inférieure à la longueur d'absorption ($L_{med} \ll L_{abs}$) et à la longueur de cohérence ($L_{med} \ll L_{coh}$).

Pour plus de détails sur les conditions d'accord de phase, le lecteur pourra lire la thèse de Charles Handschin [Handschin 13].

1.1.3 Dépendance en intensité

Regardons maintenant l'influence de l'intensité laser sur la génération des harmoniques d'ordre élevé. Au niveau de la zone d'interaction, l'intensité laser peut être contrôlée en modifiant l'énergie ou le diamètre du faisceau. Nous avons choisi de contrôler l'énergie en modifiant l'ouverture du diaphragme situé juste avant la lentille de focalisation. En effet, nous avons remarqué que lorsque l'on modifie l'énergie du faisceau laser avant le compresseur, cela induisait des variations de la durée des impulsions en sortie de compresseur. À haute énergie, le faisceau subit de l'automodulation de phase dans l'air et dans les hublots (sortie de compresseur, en entrée de l'expérience).

Pour des faibles énergies, seules les harmoniques faibles sont émises (le régime est alors perturbatif). Pour des ouvertures de diaphragme de plus en plus grande, les harmoniques d'ordres plus élevés apparaissent et l'énergie de coupure croît. Lorsque l'ouverture devient trop importante, le signal se met à saturer. En fait, l'intensité est suffisamment élevée pour ioniser complètement le milieu. Les harmoniques sont générées sur le front montant de l'impulsion de génération. Au maximum de l'impulsion, il n'y a alors plus d'émetteurs pour générer de photons XUV. On dit alors que le milieu est déplété et qu'il y a un phénomène de saturation. En pratique, on s'arrange pour ne pas atteindre ce régime de saturation. Expérimentalement, cela se voit car le spectre harmonique est déplacé vers les fréquences bleues (cela correspond au front montant de l'impulsion) et chaque harmonique a un profil spectral asymétrique.

La figure 1.8, tracée en échelle logarithmique, montre le signal harmonique total en fonction de l'intensité laser. L'intensité harmonique I_q , où q est l'ordre harmonique peut alors s'écrire comme :

$$I_q = I_{IR}^{q_{eff}} \quad (1.7)$$

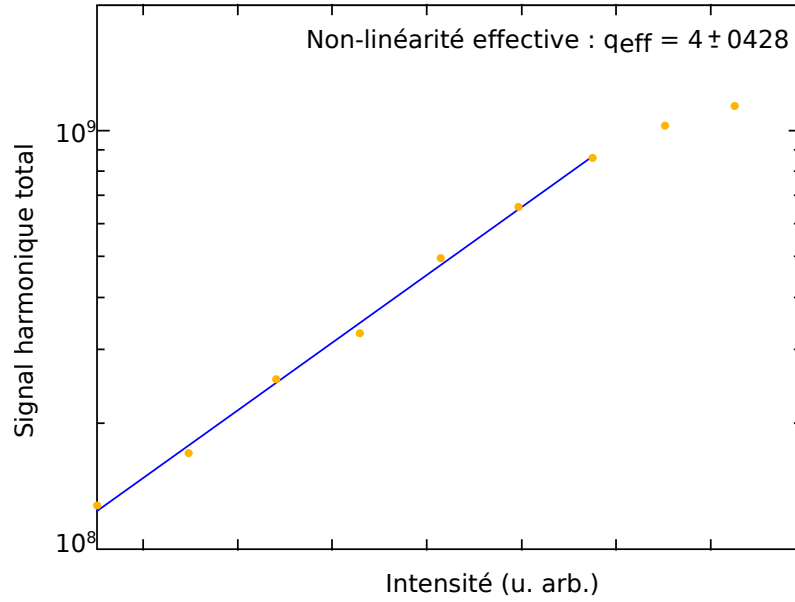


FIGURE 1.8 – Intensité du signal harmonique généré dans l'argon à 800 nm en fonction de l'intensité (u. arb.).

q_{eff} est la non linéarité effective. Avec un ajustement linéaire de la représentation en échelle log-log, nous obtenons le coefficient directeur de la droite, qui n'est rien d'autre que q_{eff} . Expérimentalement, pour ces résultats, nous trouvons qu'il vaut 4.

1.1.4 Effet de la polarisation du laser

Après avoir observé l'effet de la pression et de l'intensité, nous pouvons étudier l'impact de la polarisation du laser. Expérimentalement, nous tournons la lame quart d'onde placée avant la lentille de focalisation afin de produire un rayonnement polarisé elliptiquement. En figure 3.16, nous avons tracé l'intensité harmonique en fonction de l'ellipticité laser. Le signal harmonique décroît avec l'ellipticité laser. Pour des ellipticités supérieures à 50%, le signal harmonique est indétectable.

La génération d'harmoniques est très sensible à la polarisation du laser. L'origine de cet effet peut s'expliquer classiquement. Sous l'effet du champ laser, la trajectoire de l'électron est déviée. L'électron ne revient pas à sa position initiale et ne recombine pas sur l'atome parent. Ainsi, l'efficacité de génération décroît. Chaque harmonique a un comportement différent et bien distinct. Plus l'ordre harmonique est élevée, plus le signal harmonique décroît rapidement avec l'ellipticité. Comme le temps passé dans le continuum par l'électron est plus grand pour les ordres élevés, sa trajectoire est plus déviée et le signal décroît donc plus vite pour des grandes énergies cinétiques. Un modèle plus rigoureux, basée sur des simulations quantiques, permet de déterminer quantitativement certains paramètres de l'émission harmonique produite avec un champ elliptique.

Nous le détaillerons dans la prochaine section.

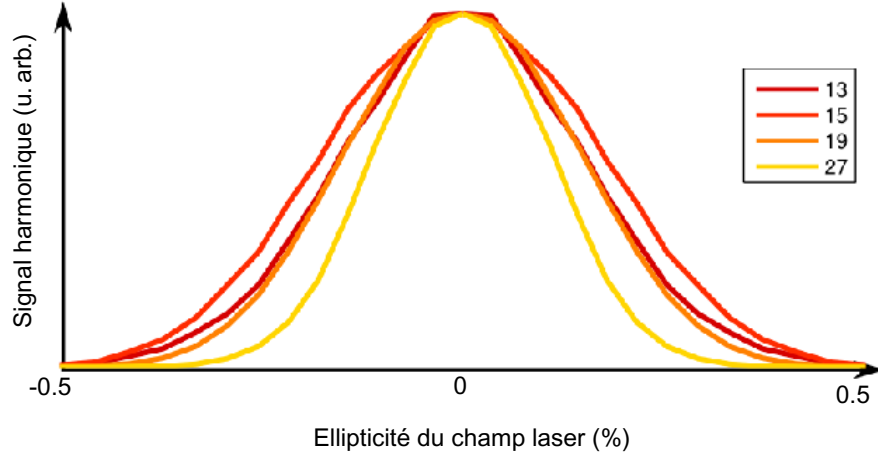


FIGURE 1.9 – Evolution du signal harmonique pour les ordres 13, 15, 19 et 27 en fonction de l'ellipticité du laser dans l'argon.

1.2 Modélisation quantique bidimensionnelle : approximation du champ fort et équations du point selle

1.2.1 Modèle quantique de Lewenstein (approximation en champ fort)

Le calcul quantique du moment dipolaire harmonique a été proposé en 1994 par Lewenstein [Lewenstein 94]. Il prend en compte les effets quantiques liés à l'ionisation tunnel ainsi que la diffusion du paquet d'ondes électronique. Ce modèle offre une solution analytique approchée de l'équation de Schrödinger appliquée à la génération d'harmoniques d'ordre élevé.

Il permet d'expliquer des propriétés de ce mécanisme avec un assez bon accord avec les expériences, moyennant plusieurs approximations :

- Le modèle de Lewenstein repose sur l'approximation du champ fort (connu sous l'acronyme SFA pour Strong Field Approximation [Keldysh 65]). Cette approximation est justifiée dans le régime d'ionisation tunnel. Le champ laser a alors une fréquence suffisamment basse pour ne pas induire de transfert de population significatif de l'état fondamental vers des états excités. Aucun autre état lié n'est pris en compte. L'atome est supposé être dans son état fondamental durant tout le processus.
- on considère qu'un seul électron est actif. Les autres électrons autour du noyau sont comme gelés et ne sont pas pris en compte.
- On suppose que $U_p \gg I_p$. Cela revient à considérer que le champ laser est beaucoup plus intense que le champ coulombien créé par l'ion dans l'espace où l'électron est accéléré.

Toutes les quantités sont exprimées en unités atomiques. Par la suite, les expressions sont écrites sous leurs formes les plus générales pour considérer une polarisation quelconque du champ. Dans un premier temps, nous expliquons, à l'aide de ce modèle, les propriétés

du mécanisme de génération pour un champ polarisé linéairement, cas le plus couramment utilisé.

La fonction d'onde $|\Psi(\vec{r}, t)\rangle$ représente le système atomique lors de l'interaction avec le champ laser dépendant de \mathbf{r} , la position de l'électron par rapport au noyau et le temps t . Elle est calculée lors de la résolution de l'équation de Schrödinger où l'interaction entre le champ laser (\mathbf{E} est le vecteur champ électrique) et l'électron est considérée purement dipolaire électrique, voir équation 1.8. L'énergie potentielle de l'électron dans le champ laser s'écrit alors $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$. $V(\mathbf{r})$ est le potentiel coulombien et $-\frac{1}{2}\nabla^2$ représente l'énergie cinétique de l'électron.

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}\right)|\Psi(\mathbf{r}, t)\rangle \quad (1.8)$$

En appliquant les approximations faites au début de ce paragraphe, la résolution de cette équation est alors analytique. La fonction d'onde s'exprime comme :

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = e^{-iI_p t} \left(a(t) |\Psi_0\rangle + \int b(\mathbf{p}, t) |\Psi_c\rangle d^3\mathbf{p} \right) \quad (1.9)$$

$|\Psi_0\rangle$ et $|\Psi_c\rangle$ représentent les fonctions d'onde de l'état fondamental et du continuum. $a(t)$ et $b(\mathbf{p}, t)$ sont les populations respectives associées à ces deux états. I_p est le potentiel d'ionisation de l'atome.

À partir de l'expression de la fonction d'onde $|\Psi(\vec{r}, t)\rangle$, nous accédons à l'expression du moment dipolaire électrique en calculant la valeur moyenne de $\mathbf{r}(t) = \langle \Psi(\vec{r}, t) | \hat{\mathbf{r}} | \Psi(\vec{r}, t) \rangle$:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) = & a^2(t) \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_0 \rangle + \int a(t)b(\mathbf{p}, t) \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_c \rangle d^3\mathbf{p} \\ & + \int a(t)b(\mathbf{p}, t) \langle \Psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_0 \rangle d^3\mathbf{p} + \int b^2(\mathbf{p}, t) \langle \Psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_c \rangle d^3\mathbf{p} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Dans cette expression, certains termes peuvent être négligés. Le premier terme est l'évolution du moment dipolaire électrique de l'état fondamental variant lentement. Le dernier terme d'interaction continuum-continuum est aussi négligé. Il reste alors :

$$\mathbf{r}(t) \propto \int a(t)b(\mathbf{p}, t) \hat{\mathbf{D}}^* d^3\mathbf{p} + \text{comp. conj.} \quad (1.11)$$

$\hat{\mathbf{D}} = \langle \Psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_0 \rangle$ est le moment de transition dipolaire depuis l'état fondamental vers l'état du continuum. $\hat{\mathbf{D}}^*$ est son complexe conjugué. Le moment dipolaire harmonique créé provient de la recombinaison radiative de l'électron dans le continuum, décrit par $b(\mathbf{p}, t)$ sur l'atome parent dont $a(t)$ est la population associée à l'état fondamental.

La population de l'état du continuum peut s'écrire comme :

$$b(\mathbf{p}, t) \approx i \int_0^t a(t') \mathbf{E}(t_i) \hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)} e^{iS(\mathbf{P}, t, t_i)} dt_i \quad (1.12)$$

avec l'impulsion $\mathbf{P} = \mathbf{p} + \mathbf{A}$. \mathbf{A} est le potentiel vecteur et $\mathbf{E}(t) = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$. Finalement, le dipôle harmonique se réécrit :

$$\mathbf{r}(t) \approx i \int a(t) \int_0^t \underbrace{a(t_i)}_{\text{Ionisation}} \underbrace{\mathbf{E}(t_i) \hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)}}_{\text{Propagation}} \underbrace{e^{iS(\mathbf{P}, t, t_i)}}_{\text{Recomb.}} dt_i \hat{\mathbf{D}}^* d^3\mathbf{P} + \text{comp. conj.} \quad (1.13)$$

Les trois étapes du processus de génération sont clairement identifiées dans cette expression :

Ionisation À l'instant d'ionisation t_i , l'ionisation tunnel est traitée par projection de la fonction d'onde électronique de l'état fondamental vers le continuum. L'interaction est décrite par $\mathbf{E}(t_i)\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)}$ avec $\hat{\mathbf{D}}_{\mathbf{P}(t_i)} = \langle \mathbf{P}(t_i) | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_0 \rangle$.

Propagation Le terme décrivant la propagation de la fonction d'onde électronique dans le continuum est $e^{iS(\mathbf{P}, t, t_i)}$. La phase accumulée par l'électron est exprimée au travers de l'action S . Son expression est égale à :

$$S(\mathbf{p}, t, t_i) = - \int_{t_i}^t \left[\frac{(\mathbf{P}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (1.14)$$

Recombinaison La recombinaison radiative de l'électron sur l'atome parent est décrit par l'élément de matrice dipolaire $\hat{\mathbf{D}} = \langle \Psi_c | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_0 \rangle$.

1.2.2 Champ harmonique rayonné

Le champ harmonique rayonné E_q peut alors être obtenu selon la théorie de l'électrodynamique classique, qui stipule que E_q est proportionnel au moment dipolaire électrique que nous venons de calculer 1.13¹. Le spectre harmonique $\mathbf{r}(\omega_q)$ est alors calculé en effectuant la transformée de Fourier du champ harmonique, ce qui revient quasiment à prendre la transformée de Fourier du moment dipolaire, à quelques coefficients près :

$$\mathbf{r}(\omega_q) \propto TF[E_q] \propto TF[\mathbf{r}(t)] \propto \int \mathbf{r}(t) e^{i\omega_q t} dt \quad (1.15)$$

$$\mathbf{r}(\omega_q) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt_r \int_0^{t_r} dt_i \int d^3\mathbf{p} \mathbf{B}(t_r, t_i, \mathbf{p}) e^{i\phi(t_r, t_i, \mathbf{p})} \quad (1.16)$$

Cette quantité est l'intégrale de contributions chacune définie par une amplitude $\mathbf{B}(t_r, t_i, \mathbf{p})$ et une phase $\phi(t_r, t_i, \mathbf{p})$, dont l'expression est :

$$\phi(t_r, t_i, \mathbf{p}) = \omega_q t_r - \int_{t_i}^{t_r} \left[\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (1.17)$$

1.2.3 Résolution des équations du point selle

L'équation 1.16 montre que le spectre d'une harmonique donnée provient de la somme cohérente d'une infinité de chemins quantiques caractérisés par leur impulsion, leur temps d'ionisation et de recombinaison. La somme cohérente des contributions dont la phase varie rapidement mène à une intégrale nulle. Seules les trajectoires quantiques dont la

1. $E_q = \frac{\mathbf{r}(t)\omega_q^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin\theta}{R} e^{i\omega_q(t - \frac{R}{c})}$ avec ϵ_0 la permittivité électrique du vide, R la distance depuis le dipôle (l'origine), θ l'angle entre l'axe du dipôle et l'axe selon R et ω_q la pulsation du rayonnement. $\mathbf{r}(t)$ est le moment dipolaire électrique.

phase associée est quasi-stationnaire participeront de manière effective au signal harmonique [Salières 01].

Pour exprimer cette condition de stationnarité, nous différencions l'équation 1.17 par rapport à \mathbf{p} , t_i et t_r . Les équations résultantes de cette opération sont appelées "équations du point selle" (*saddle point*) :

$$\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_i))^2}{2} + I_p = 0 \quad (1.18)$$

$$\int_{t_i}^{t_r} dt (\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) = 0 \quad (1.19)$$

$$\frac{(\mathbf{p} + \mathbf{A}(t_r))^2}{2} + I_p = \omega_q = q\omega_0 \quad (1.20)$$

L'équation 1.18 stipule qu'à l'instant d'ionisation, la somme de l'énergie cinétique et du potentiel d'ionisation est nulle. L'énergie cinétique est donc négative, ce qui est interdit classiquement. Cette égalité mathématique est réalisée en prenant en compte des temps d'ionisation complexes. La partie réelle donne le temps d'ionisation ou encore le temps d'éjection de l'électron à la sortie tunnel, de même qu'avec le modèle classique. La partie imaginaire, interprétée comme le temps passé par l'électron sous la barrière, est une signature du processus tunnel.

L'équation 1.19 montre que la propagation de l'électron doit suivre une trajectoire fermée, il doit revenir sur son noyau pour se recombiner : $\int_{t_i}^{t_r} dt (\mathbf{p} + \mathbf{A}(t)) = \int_{t_i}^{t_r} dt \mathbf{v} = 0$, avec \mathbf{v} le vecteur vitesse de l'électron.

L'équation 1.20 traduit la conservation de l'énergie : l'énergie du photon émis est égale à l'énergie cinétique accumulée par l'électron plus le potentiel d'ionisation.

La résolution de ces équations permet de déterminer les temps d'ionisation, les temps de recombinaison associés et l'impulsion de l'électron.

Trajectoires courtes et longues

Les temps d'ionisation et de recombinaison, calculés avec ce modèle quantique sont tracés en figure 1.10. Comme nous l'avons expliqué brièvement à l'aide du modèle classique en trois étapes, nous retrouvons qu'il existe deux familles de trajectoires électroniques pour un même ordre harmonique : les trajectoires courtes et longues. Pour la famille des trajectoires longues, l'électron est ionisé près du maximum du champ laser et les temps de propagation diminuent avec l'ordre harmonique. Pour les trajectoires courtes, les temps de propagation dans le continuum sont plus faibles et augmentent avec l'ordre harmonique. Si l'ionisation pour les deux types de trajectoires se passe sur un intervalle de 500 as et est donc quasi-similaire, les temps de recombinaison sont très différents. Ils s'étalent sur un intervalle de plus de 1,5 fs (pour une longueur d'onde fondamentale de 800 nm). Typiquement, les temps de recombinaison t_r des trajectoires courtes vont de 900 à 1900 as et de 1900 à 2600 as pour les trajectoires longues. Au niveau de la coupure, les deux types de trajectoires se confondent et ont les mêmes temps de propagation.

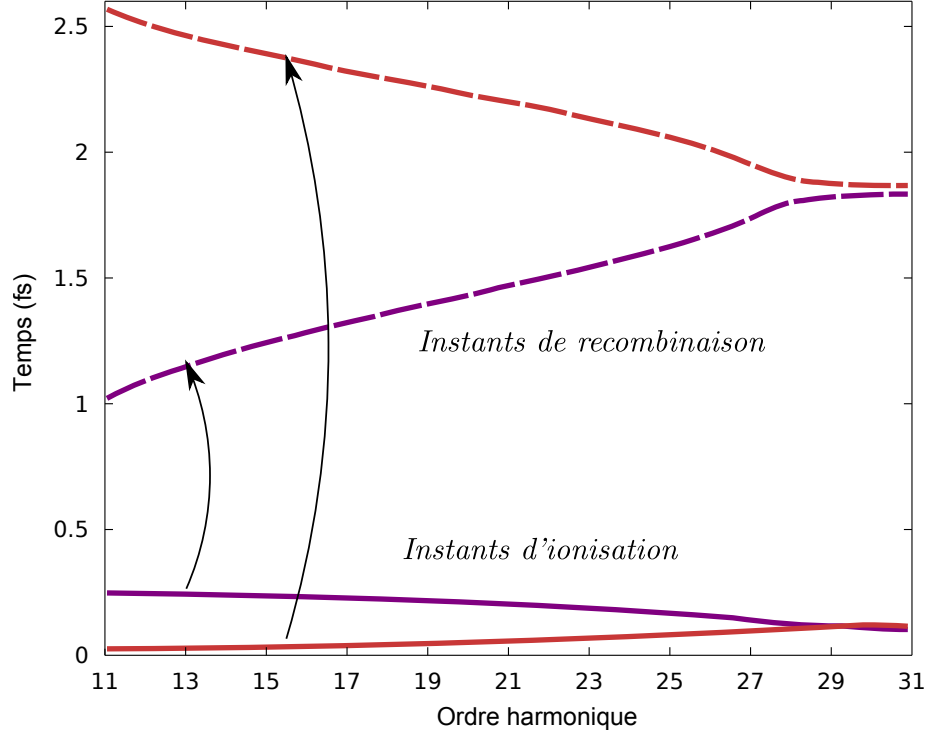


FIGURE 1.10 – Partie réelle des temps d’ionisation (traits pleins) et de recombinaison (traits pointillés) des trajectoires courtes et longues en fonction de l’énergie cinétique accumulée par l’électron dans le champ laser d’éclairement $I = 1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ à 800 nm dans l’argon. La période d’un cycle optique est 2,66 fs. Pour une énergie donnée, il existe deux couples de temps d’ionisation et de recombinaison, correspondant aux trajectoires courtes (violette) et longues (rouges).

Énergie des photons harmoniques

L’action S , qui est égale à :

$$S(\mathbf{p}, t, t_i) = - \int_{t_i}^t \left[\frac{(\mathbf{P}(t'))^2}{2} + I_p \right] dt' \quad (1.21)$$

correspond à l’énergie du photon harmonique émis avec $\frac{(\mathbf{P}(t'))^2}{2}$, l’énergie cinétique de l’électron dans le continuum. Avec ce modèle, la loi de la coupure est légèrement différente du résultat classique [Lewenstein 94] :

$$h\nu_{max} = F(I_p/U_p)I_p + 3,17U_p \quad (1.22)$$

l’ordre harmonique de coupure est légèrement plus grand. F est un facteur correctif, variant de 1,32 à 1,2 pour I_p/U_p entre 0 et 4.

Phase harmonique

La résolution des équations du point selle permet d’obtenir les temps d’ionisation t_i , de recombinaison t_r et \mathbf{p} . Cela permet alors d’exprimer la phase d’une harmonique donnée $\varphi(t_r, t_i, \mathbf{p})$, décrite dans l’équation 1.17.

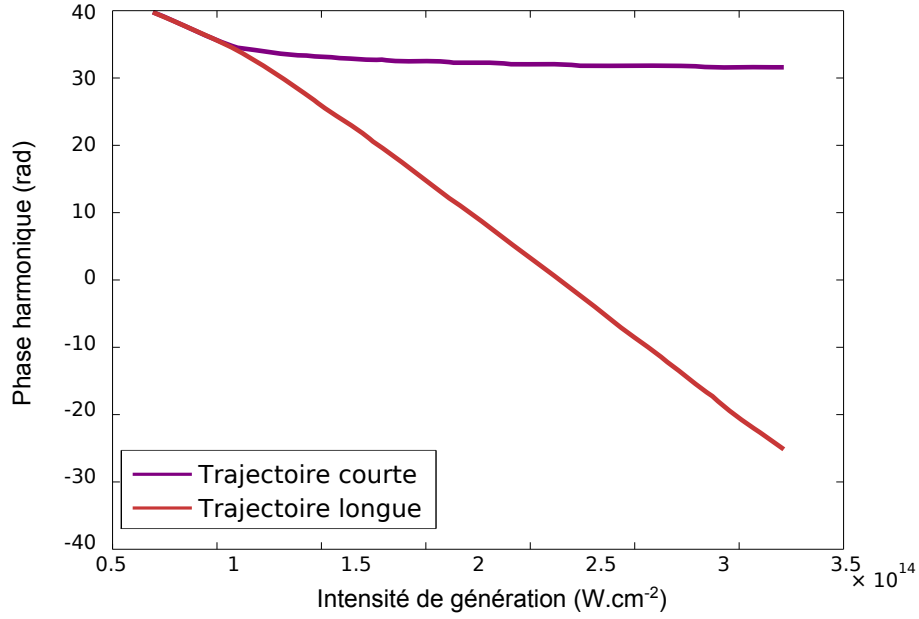


FIGURE 1.11 – Variation de la phase de l'harmonique 19 généré dans l'argon à 800 nm en fonction de l'éclairement laser pour les trajectoires courtes (violette) et longues (rouge). (calculs extraits de [Varju 05])

Le second terme de la somme est l'intégrale d'action qui dépend de l'éclairement laser via le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{t})$. Nous avons tracé la phase de l'harmonique 19 pour chacune des trajectoires trouvées en figure 1.11 en fonction de l'intensité laser. Ce calcul a été réalisé pour l'harmonique 19 dans l'argon par [Varju 05]. Lorsque l'éclairement est de l'ordre de quelques 10^{13} W/cm², l'harmonique 19 est dans la coupure et les deux trajectoires sont confondues. À des éclairements plus importants, elle se trouve dans le plateau et les deux familles de trajectoires électroniques sont distinctes : la variation de la phase harmonique avec l'éclairement laser est approximativement linéaire mais les coefficients de proportionnalité sont différents. La phase harmonique $\varphi_q^{[j]}$ pour chaque famille de trajectoires j peut être écrite approximativement comme [Salières 95] [Varju 05] :

$$\varphi_q^{[j]}(t) \propto -\alpha_q^{[j]}.I(t) \quad (1.23)$$

La dépendance avec l'intensité fait intervenir un paramètre α_q^j , qui dépend de l'atome considéré (ou de la molécule), de l'ordre harmonique et du type de trajectoire concernée. Les valeurs de α_q^j ont été mesurées expérimentalement et simulées. Nous présentons en figure 1.12 les valeurs de α_q^j en fonction de l'ordre harmonique et pour les deux types de trajectoires [Gaarde 02]. Les valeurs sont données pour une intensité laser de $1,5 \times 10^{14}$ W/cm² dans l'argon.

En fonction de l'ordre harmonique, α^c et α^l ont des comportements opposés. Typiquement, le paramètre α^c décrivant les trajectoires courtes croît de 0 à 12×10^{-14} rad.cm²/W vers les harmoniques de la coupure. Pour les trajectoires longues, α^l décroît avec l'ordre harmonique de 25×10^{-14} rad.cm²/W à 12×10^{-14} rad.cm²/W dans la coupure [Gaarde 02]. Au niveau de la coupure, les deux types de trajectoires se confondent. La dépendance de la phase harmonique avec l'intensité montre une seule et même pente.

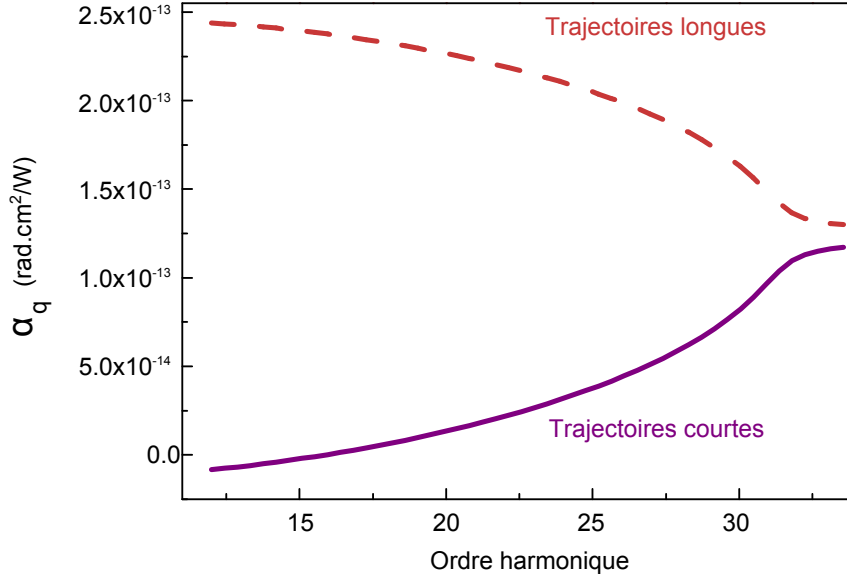


FIGURE 1.12 – Evolution de $\alpha_q = -\frac{\partial \varphi_q}{\partial I}$ en fonction de l'ordre harmonique pour une intensité de génération de $1,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ dans l'argon. Les trajectoires courtes sont en trait continu, violettes et les longues en tirets rouges.

1.2.4 Cas d'une polarisation elliptique

Jusqu'à présent, nous avons fait l'hypothèse que la polarisation du champ laser était linéaire. Or, les équations ci-dessus ont été écrites dans le cas le plus général, sans écrire explicitement l'expression du champ électrique. Dans le cas de la génération d'harmoniques par un champ polarisé linéairement, la trajectoire de l'électron est unidimensionnelle suivant l'axe de polarisation du laser. Il en est autrement pour un champ laser polarisé elliptiquement, la trajectoire électronique devient bidimensionnelle et ce dernier ne recombine pas nécessairement avec un angle nul sur l'atome ou la molécule parent. Pour comprendre "simplement" l'influence de la polarisation elliptique sur la trajectoire électronique, nous avons tracé (selon un modèle classique), la trajectoire bidimensionnelle de l'électron soumis à un champ laser, d'intensité de l'ordre de 10^{14} W/cm^2 . Nous avons supposé qu'à l'instant d'ionisation, la vitesse initiale de l'électron le long et perpendiculairement au champ électrique est nulle. La figure 1.13 montre ces différentes trajectoires. Nous observons qu'aucun électron ne revient sur l'émetteur parent. Même, l'électron s'en éloigne fortement lorsque l'ellipticité augmente. La probabilité de recombinaison est alors nulle et le processus de génération d'harmoniques est inexistant. Pour que le mécanisme de génération d'harmoniques se produise et soit efficace, il est nécessaire que l'électron acquiert une vitesse transverse initiale non nulle à l'instant d'ionisation. L'acquisition de cette vitesse est justifiée par la forme de la barrière de potentiel qui confine latéralement le paquet d'ondes électronique éjecté lors de l'ionisation tunnel. La dimension caractéristique de confinement est typiquement la dimension de l'orbitale ionisée. Selon le principe d'incertitude d'Heisenberg, plus le confinement (Δy) sera important, plus la distribution de moments cinétiques transverses de l'électron (Δp_y), centrée autour de 0 sera large.

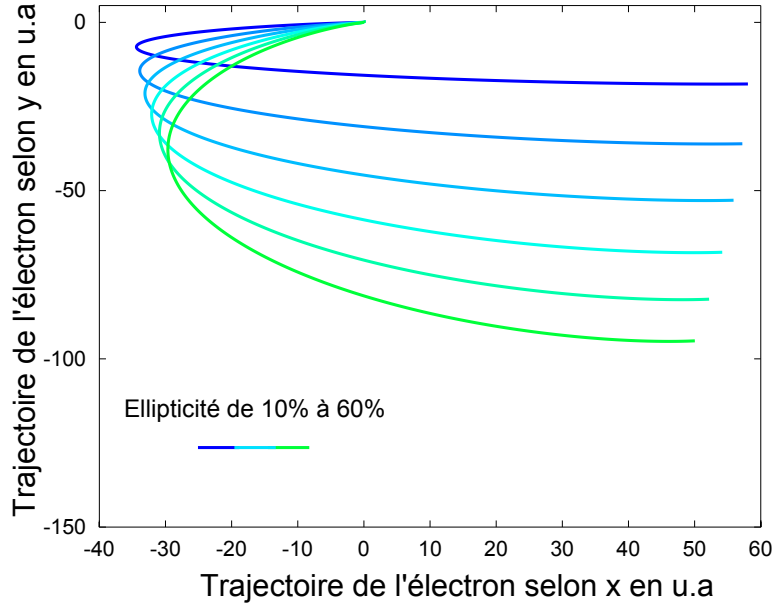


FIGURE 1.13 – Trajectoire classique de l'électron bidimensionnelle pour des ellipticités laser de 10 à 60% à 800 nm. L'intensité laser est de $3,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Les vitesses initiales de l'électron à l'instant d'ionisation selon x et y sont supposées être nulles.

Finalement, une valeur de la vitesse initiale peut compenser l'effet de la composante transverse du champ laser sur la trajectoire de l'électron et le ramène sur l'atome ou la molécule parent. Dans les simulations, cette vitesse transverse est calculée de telle sorte que l'on obtienne des trajectoires électroniques fermées, contribuant à l'émission harmonique. Comme conditions initiales et finales, nous imposons que l'électron soit localisé à l'instant d'ionisation en $x(t_i) = 0$ et $y(t_i) = 0$ et en $x(t_r) = 0$ et $y(t_r) = 0$ à l'instant de recombinaison. Une de ces trajectoires est montrée en figure 1.14, où l'on voit qu'au cours de son excursion l'électron est ramené vers l'atome ou la molécule grâce à cette vitesse transverse.

Afin d'expliquer le processus de génération d'harmoniques avec un champ polarisé elliptiquement, nous adaptons le modèle quantique précédent en incluant la contribution d'une vitesse transverse initiale.

Description du modèle quantique en polarisation elliptique

Maintenant que nous avons expliqué le rôle de la polarisation du champ électrique générateur, décrivons le formalisme théorique nécessaire dans le but d'extraire ensuite des informations sur :

- les trajectoires électroniques,
- les angles de polarisation des harmoniques,
- les phases harmoniques,
- la dépendance du signal harmonique avec l'ellipticité.

Les calculs ont été réalisés avec un code de minimisation basé sur un algorithme génétique, développé par Baptiste Fabre.

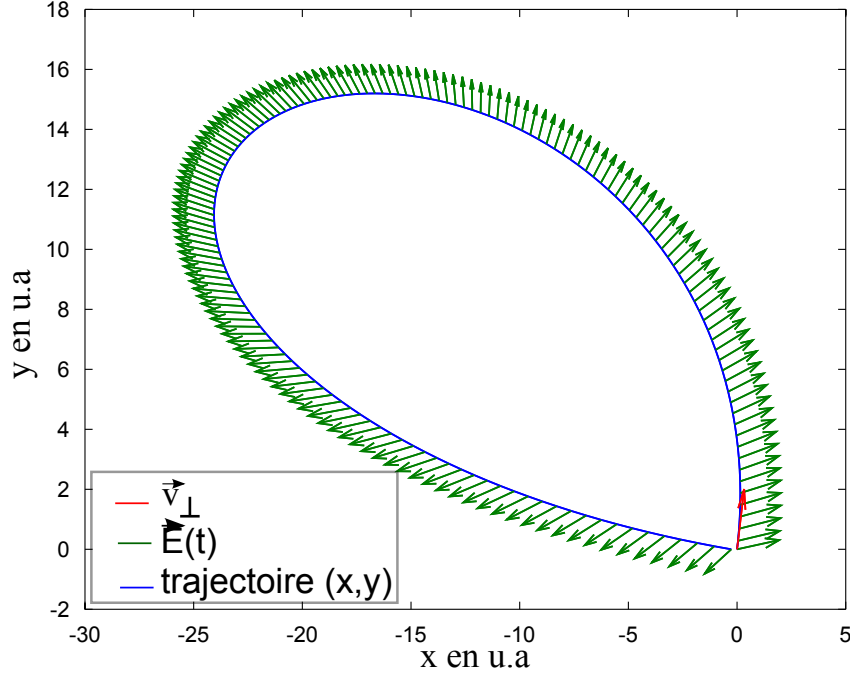


FIGURE 1.14 – Excursion de l'électron selon une trajectoire électronique fermée pour 50% d'ellipticité laser (selon un modèle classique). La vitesse transverse initiale, représentée en rouge sur le graphe, à l'instant d'ionisation est supposée non nulle et permet que l'électron revienne à sa position initiale. Le temps d'ionisation choisi est $t_i = 0,05T_0$, où T_0 est la période d'un cycle laser.

Le champ électrique, polarisé elliptiquement, de degré d'ellipticité ϵ , est défini comme :

$$\mathbf{E}(t) = \frac{F}{\sqrt{1+\epsilon^2}} \cos(\omega_0 t) \mathbf{e}_x + \frac{F\epsilon}{\sqrt{1+\epsilon^2}} \sin(\omega_0 t) \mathbf{e}_y \quad (1.24)$$

F étant la norme du champ électrique. Les équations du point selle, définies en 1.18, 1.19, 1.20 se projettent alors selon les deux axes de polarisation du champ e_x et e_y .

(Pour se ramener à l'étude de la génération d'harmoniques produite par un champ polarisé linéairement, il suffit de considérer seulement l'équation selon e_x .)

Le temps de propagation de l'électron dans le continuum est défini par $\tau = t_r - t_i$. $\mathbf{A}(t)$ représente le potentiel vecteur, avec $\mathbf{E}(t) = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$.

$$\mathbf{A}(t) = \frac{-F}{\omega_0 \sqrt{1+\epsilon^2}} \sin(\omega_0 t) \mathbf{e}_x + \frac{\epsilon F}{\omega_0 \sqrt{1+\epsilon^2}} \cos(\omega_0 t) \mathbf{e}_y \quad (1.25)$$

On pose :

$$\gamma = \sqrt{\frac{4U_p}{1+\epsilon^2}} \quad (1.26)$$

L'équation (1.25) devient :

$$\mathbf{A}(t) = -\gamma \sin(\omega_0 t) \mathbf{e}_x + \gamma \epsilon \cos(\omega_0 t) \mathbf{e}_y \quad (1.27)$$

Résolution des équations du point selle en polarisation elliptique

En résolvant l'équation 1.19, nous trouvons p_x et p_y , les quantités de mouvement selon x et y .

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_x(t_r, \tau) &= \frac{\gamma}{\omega_0 \tau} (\cos(\omega_0(t_r - \tau)) - \cos(\omega_0 t_r)) \\ \mathbf{p}_y(t_r, \tau) &= \frac{\gamma \epsilon}{\omega_0 \tau} (\sin(\omega_0(t_r - \tau)) - \sin(\omega_0 t_r)) \end{aligned} \quad (1.28)$$

Puis, nous réinjectons ces formes de solutions dans 1.18 et 1.20. La résolution de cette première équation donne τ , le temps de propagation de l'électron. Pour les différentes trajectoires, nous obtenons alors les temps d'ionisation et de recombinaison, d'expression complexe.

$$\begin{aligned} t_i &= t_i + it'_i \\ t_r &= t_r + it'_r \end{aligned} \quad (1.29)$$

Nous définissons les deux composantes de l'impulsion de l'électron \mathbf{P}_{x0} et \mathbf{P}_{y0} au moment de l'instant d'ionisation t_i comme :

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{x0} &= \mathbf{p}_{x0} + \mathbf{A}(t_i) \\ \mathbf{P}_{y0} &= \mathbf{p}_{y0} + \mathbf{A}(t_i) \end{aligned} \quad (1.30)$$

La trajectoire de l'électron, projetée dans l'espace réel, est définie comme :

$$\begin{aligned} x(t) &= \Re \left(\mathbf{P}_{x0}(t - t_i) + \int_{t_i}^t A_x(t') dt' \right) \\ y(t) &= \Re \left(\mathbf{P}_{y0}(t - t_i) + \int_{t_i}^t A_y(t') dt' \right) \end{aligned} \quad (1.31)$$

ainsi que la vitesse :

$$\begin{aligned} v_x(t) &= \Re (k_x \omega_0 - \gamma \sin(\omega_0 t)) \\ v_y(t) &= \Re (k_y \omega_0 + \gamma \epsilon \cos(\omega_0 t)) \end{aligned} \quad (1.32)$$

La vitesse transverse s'obtient de la manière suivante :

$$v_{\perp}(t_i) = \frac{v_y(t_i)}{\cos(\alpha_0)} \quad (1.33)$$

avec α_0 , l'angle définissant l'orientation instantanée du champ électrique, pris par rapport à l'axe \mathbf{e}_x .

Les trajectoires électroniques

Nous obtenons les trajectoires électroniques des excursions "courtes" et "longues" dans le continuum. Nous les avons représentées en figure 1.15 pour les ordres harmoniques de 11 à 31, à une intensité de $3,5 \times 10^{14}$ W/cm² et une ellipticité de 10%.

Les trajectoires électroniques sont bidimensionnelles et nous pouvons distinguer les deux familles de trajectoires courtes et longues.

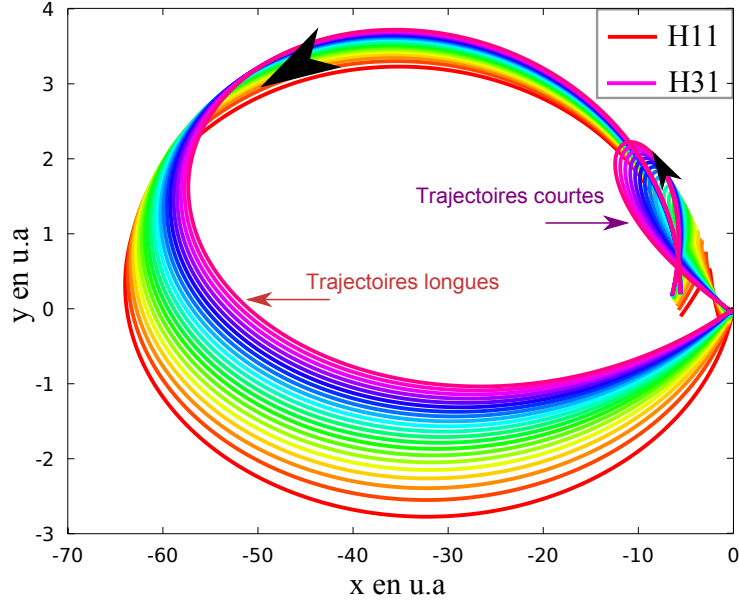


FIGURE 1.15 – Trajectoires électroniques fermées obtenues avec le modèle quantique pour 10% d'ellipticité laser et un éclairage laser de $3,5 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ dans l'argon ($I_p = 15,76 \text{ eV}$). À l'instant d'ionisation, l'électron n'est pas localisé à la position $(0, 0)$. Ce modèle prend en compte le temps passé par l'électron sous la barrière tunnel. La position de l'électron suivant x (l'axe principal de l'ellipse de génération) à l'instant d'ionisation est translaté de plus de 5 u.a.

À l'instant d'ionisation, l'électron n'est pas localisé à l'origine comme pour le modèle classique. Il a un déplacement suivant les axes x et y . Ce décalage en x et en y provient de l'expression complexe du temps d'ionisation calculé par ce modèle dont la partie imaginaire correspond au temps passé par l'électron dans la barrière tunnel. C'est pourquoi la position de l'électron à cet instant est différente. En revanche, à l'instant de recombinaison, l'électron est bien ramené à la position imposée par le modèle quantique elliptique, qui est $(0,0)$.

Les angles de polarisation

En décomposant le processus de génération selon les trois étapes : l'ionisation, la propagation et la recombinaison, nous observons que l'orientation des trajectoires courte et longue menant à un même ordre harmonique est différente et que chaque ordre harmonique a aussi un comportement singulier (voir figure 1.15). Nous avons représenté la décomposition du mécanisme de génération pour un ordre harmonique donné et les deux familles de trajectoires (voir figure 1.16).

- 1) À l'instant d'ionisation, l'orientation du champ électrique instantané sélectionne un axe de quantification de l'orbitale atomique. L'axe de quantification, imposée par l'ionisation tunnel, est alors déterminé par l'angle α^j : c'est l'angle relatif entre l'un des axes principaux de l'ellipse du champ générateur et de la polarisation instantanée du champ électrique.
- 2) L'électron libéré est accéléré par le champ électrique, puis ramené sur l'atome.
- 3) Il recombine avec un angle β , défini entre l'axe principal de l'ellipse (le même que

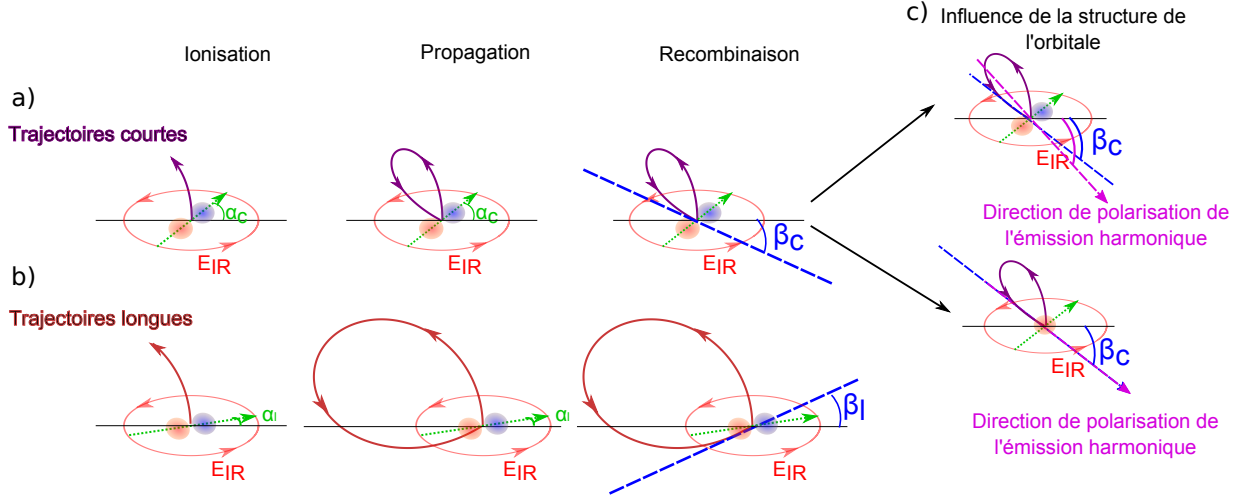


FIGURE 1.16 – Le mécanisme de génération d'harmoniques en trois étapes avec un champ elliptique est détaillé pour les trajectoires courtes en a) et longues en b). Les angles d'ionisation α^j et de recombinaison β^j sont différents. En c), nous illustrons l'influence de la structure spatiale de l'orbitale sur la direction de polarisation de l'émission harmonique. La figure du haut/bas représente le cas d'une orbitale p/s.

pour l'angle d'ionisation) et la direction du vecteur d'onde k de l'électron au moment de la recombinaison.

Recombinaison

Dans le modèle de Lewenstein, l'orbitale considérée est s et le paquet d'ondes électroniques est décrit par une onde plane. Pour obtenir une description quantitative de l'émission harmonique et notamment de l'état de polarisation, il est nécessaire de prendre en compte les orbitales réellement impliquées et la structuration du paquet d'ondes électronique par le potentiel ionique [Shafir 12]. Pour des systèmes atomiques, dans le cas où l'orbitale impliquée dans le processus de génération est de symétrie s (c'est-à-dire de symétrie sphérique), l'angle β est égal à l'angle de polarisation des harmoniques. La direction de polarisation du rayonnement harmonique est alors identique à celle du vecteur d'onde k de l'électron au moment de la recombinaison (voir figure 1.16 c)). Pour des orbitales, de symétrie p par exemple (comme pour l'argon), la brisure de symétrie du milieu se traduit par un angle de polarisation de l'émission harmonique différent de la direction du vecteur d'onde au moment de recombinaison de l'électron. Les angles de polarisation des harmoniques sont donc sensibles à la structure de l'orbitale atomique [Shafir 09].

D'autre part, étudions les caractéristiques des trajectoires courtes et longues pour une harmonique donnée. Comme l'instant d'ionisation n'est pas le même, l'axe de quantification sélectionné à l'instant tunnel est différent : α^c est plus grand que α^l . Les angles de recombinaison β^c et β^l , influencés par la longueur de la trajectoire électronique sont de signe opposé.

En figure 1.17, nous avons représenté les angles de recombinaison des trajectoires courtes et longues en fonction de l'ordre harmonique. Des modèles plus rigoureux ont calculé les

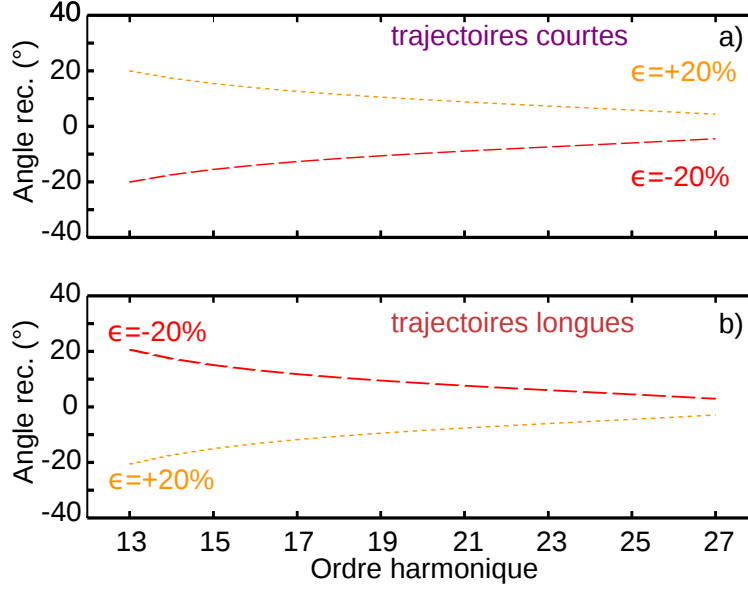


FIGURE 1.17 – Angles de recombinaison des harmoniques des trajectoires courtes et longues en fonction de l'ordre harmonique, calculés avec le modèle de Lewenstein en polarisation elliptique pour 20% et -20%.

angles de recombinaison des trajectoires courtes et longues pour diverses ellipticités en prenant en compte l'influence du potentiel ionique [Shafir 12]. Ils retrouvent le fait que pour une ellipticité laser positive, l'angle de recombinaison des trajectoires courtes est aussi positive et décroît avec l'ordre harmonique. Les angles de recombinaison des trajectoires longues, de valeurs plus faibles sont de signe opposé et croissent avec l'ordre harmonique puis les angles de recombinaison pour les deux types de trajectoires tendent vers zéro vers les harmoniques proche de la coupure.

En conclusion, nous voyons avec cette étude théorique, la sensibilité du processus de génération d'harmoniques à la polarisation du laser. Changer l'ellipticité du champ générateur modifie à la fois les trois étapes du mécanisme de génération : l'instant d'ionisation (ce n'est pas le même axe de quantification qui est sélectionné), la propagation (la trajectoire de l'électron est modifiée) et la recombinaison (le vecteur d'onde de l'électron change de direction avec l'ellipticité du champ de génération). Comme ce mécanisme est lié à une (ou des) orbitale(s) atomique(s), étudier le mécanisme de génération d'harmoniques en fonction de l'ellipticité du champ générateur permet d'être sensible à la structure des orbitales impliquées dans le processus de génération. Toute déviation de l'angle de polarisation par rapport à la direction de recombinaison renseigne sur la structure de l'orbitale. Au vu de ces résultats, de nombreuses expériences sont envisageables portant sur l'étude des trajectoires courtes et longues ou encore sur la réponse du signal XUV suivant l'ordre harmonique considéré. Nous verrons à de nombreuses reprises dans ce manuscrit l'utilisation de cette technique.

Les phases harmoniques

Le modèle quantique permet d'extraire les valeurs des phases harmoniques et d'étudier leur variation avec l'ellipticité laser. Pour donner une idée de ces variations, nous avons tracé la phase de l'harmonique 17 pour les trajectoires courtes et longues en fonction de l'ellipticité laser au carré en figure 1.18. Pour de faibles ellipticités, le comportement est d'abord linéaire puis l'allure de la courbe est différente, conformément aux résultats de [Strelkov 06]. La phase harmonique des trajectoires courtes varie presque de 1 radian lorsque l'ellipticité varie de 0 à 60%.

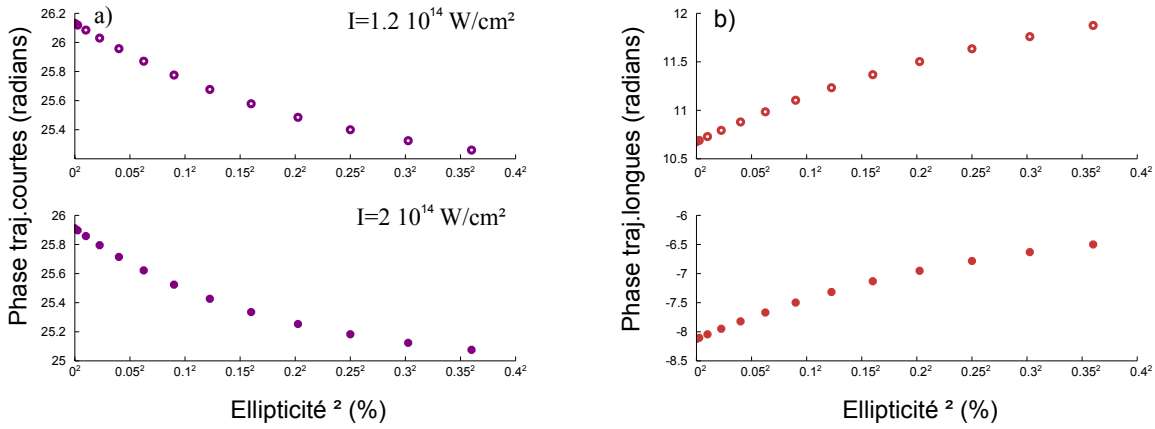


FIGURE 1.18 – Phase de l'harmonique 17 des trajectoires courtes et longues en fonction de l'ellipticité au carré pour un éclairage laser de $I = 1, 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ en haut de la figure et de $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ en bas.

Dépendance du signal harmonique avec l'ellipticité laser

La dépendance du signal harmonique avec l'ellipticité suit une loi (voir [Ivanov 05]) :

$$\frac{I(\epsilon)}{I(\epsilon = 0)} = e^{\left(-\frac{\sqrt{2}I_p v_{\perp}^2}{E(ti)}\right)} \quad (1.34)$$

L'intensité harmonique est donc liée au carré de la vitesse transverse de l'électron. Plus l'ellipticité est grande, plus la probabilité d'avoir une vitesse transverse initiale suffisante pour compenser les effets du champ devient faible. C'est pourquoi, pour de grandes ellipticités, l'efficacité de génération est très faible. Nous remarquons aussi que la réponse de chaque harmonique est différente à l'ellipticité du champ laser puisque les trajectoires électroniques de chaque harmonique ne sont pas déviées de la même manière.

En remplaçant l'expression de la vitesse transverse v_{\perp} (cf équations 1.32 et 1.33) dans l'expression 1.34, nous remarquons que l'intensité harmonique décroît exponentiellement avec le carré de l'ellipticité du champ générateur. La dépendance de l'intensité harmonique avec l'ellipticité laser au carré peut alors être ajustée par une fonction exponentielle telle

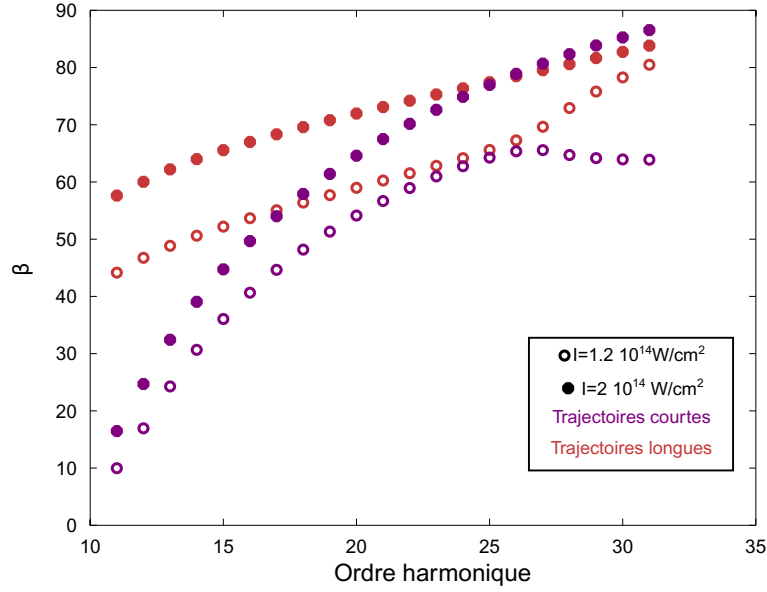


FIGURE 1.19 – Valeurs des paramètres β des trajectoires courtes (violettes) et longues (rouges) en fonction de l'ordre harmonique pour des éclaircissements laser de $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (cercles vides) et de $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (cercles pleins).

que :

$$\frac{I(\epsilon)}{I(\epsilon = 0)} = e^{(-\beta\epsilon^2)} \quad (1.35)$$

où β est un paramètre caractéristique du milieu générateur, du champ fondamental, de l'ordre harmonique et de la trajectoire considérée.

Le modèle quantique nous permet de tracer β pour les deux familles de trajectoires. Nous avons choisi une intensité de $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (cf figure 1.19). Le signal harmonique avec l'ellipticité du laser évolue différemment pour les trajectoires courtes et longues. Les trajectoires longues sont plus sensibles à l'ellipticité du laser et ont une valeur de β plus grande que les trajectoires courtes. Ces valeurs augmentent lorsque l'intensité laser croît.

Expérimentalement, nous pouvons représenter la quantité 1.35. À l'aide d'un ajustement par une fonction exponentielle, nous mesurons β . Ce paramètre renseigne sur la sensibilité du signal harmonique à l'ellipticité du champ laser. Comme cette sensibilité est liée à une distribution de moment transverse initiale, on imagine bien qu'elle est dictée par l'orbitale atomique ou moléculaire de laquelle l'électron est éjecté. La mesure de β donne donc des informations liées à la nature de l'orbitale impliquée dans le mécanisme de génération. De plus, chaque ordre harmonique et chaque famille de trajectoires peuvent encoder des informations différentes puisque les temps d'émission et de recombinaison et de propagation de l'électron sont tous différents. Dans le passé, ces mesures ont été réalisées dans l'argon dans le but d'observer une signature liée au minimum de Cooper (voir thèse de Julien Higuët [Higuët 10]). Plusieurs études présentées dans cette thèse utilisent aussi cette technique.

À l'aide de modèles classique puis quantique, nous avons vu que le processus de génération d'harmoniques se caractérise par l'émission cohérente de photons XUV dont l'énergie

est définie par des multiples impairs de l'énergie du photon de génération. Chaque énergie de photon est obtenue par deux types de trajectoires électroniques, qualifiées de courtes et longues dont les caractéristiques sont différentes. Une question centrale se pose : Comment pouvons-nous isoler, distinguer ou encore séparer ces contributions sommées de manière expérimentale ? Pour l'instant, nous n'avons pas de lien entre le mécanisme de génération et les spectres enregistrés durant nos expériences. Le modèle simple que nous décrivons par la suite permet de reproduire les spectres expérimentaux et d'expliquer la manifestation de ces deux types de trajectoires sur les spectres.

1.3 Modèle simple d'émission harmonique en champ lointain

Le modèle de Lewenstein que nous avons présenté au paragraphe précédent donne la réponse d'un atome unique soumis à une certaine intensité laser. Expérimentalement, nous enregistrons la réponse d'un milieu macroscopique à une impulsion laser de durée et d'extension spatiale finies. Le signal harmonique expérimental peut être reproduit par un modèle simple qui lie l'expression du champ harmonique au profil d'intensité laser. Ce code utilise une grille (X, Y, Z, t) où t est le temps sur lequel se produit le processus de génération d'harmoniques. X et Y sont les deux dimensions spatiales transverses au vecteur de propagation défini selon l'axe Z . Ce modèle calcule deux composantes vectorielles du champ harmonique en champ proche et en champ lointain, après sa propagation. Bien que les effets d'ionisation et de dispersions atomiques et électroniques soient négligés, nous verrons qu'il permet de comprendre de nombreuses observations expérimentales. Notamment, il permet de distinguer et séparer les contributions des deux familles de trajectoires courtes et longues que nous avons caractérisées précédemment. Le champ harmonique E_q est la somme des contributions des champs émis des trajectoires courtes et longues :

$$E_q(X, Y, Z, t) = E_q^s(X, Y, Z, t) + E_q^l(X, Y, Z, t) \quad (1.36)$$

Le champ harmonique E_q^j de chaque famille de trajectoires j , de vecteur d'onde k_q , est supposé être proportionnel au champ générateur à la puissance q_{eff} et peut s'exprimer comme :

$$E_q^j(X, Y, Z, t) = E^{q_{eff}}(X, Y, Z, t) e^{i\alpha_q^j I(X, Y, Z)} e^{-ik_q Z} \quad (1.37)$$

q_{eff} vaut 4. Cette valeur a été déterminée expérimentalement (voir figure 1.8) et est valable pour des harmoniques dans le plateau. Les valeurs du paramètre α sont choisies pour être proches de l'expérience, en se basant sur les valeurs de la courbe 1.12. E est le champ laser correspondant à l'intensité $I_0 = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Le profil temporel et spatial du champ électrique générateur sont définis comme :

$$E(X, Y, Z, t) = \frac{e^{-ikZ - i\alpha \tan(Z/Z_R)}}{w} e^{-\frac{X^2 + Y^2}{w^2} - ik \frac{X^2 + Y^2}{2R}} e^{-\frac{2\log(2)t^2}{\tau^2}} \quad (1.38)$$

Seule l'enveloppe du champ générateur est considérée. La largeur à mi-hauteur de l'impulsion de génération choisie est de $\tau = 25$ fs, pour être au plus près des valeurs expérimentales. $Z_R = \frac{\pi W_0^2}{\lambda_0}$ est la longueur de Rayleigh. λ_0 est la longueur d'onde du laser et le

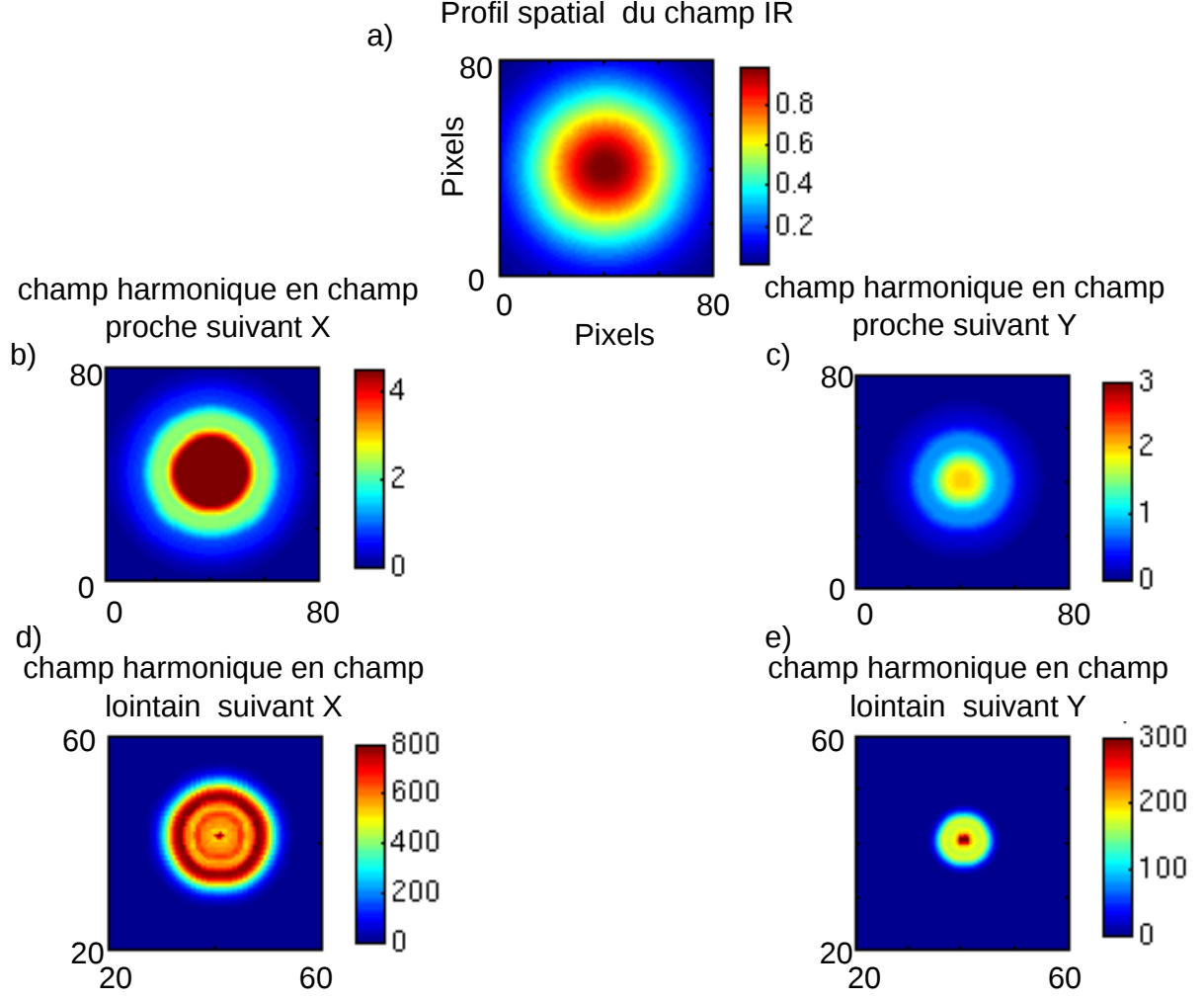


FIGURE 1.20 – Profils spatiaux en a) du champ laser infrarouge. b) du champ harmonique émis suivant X en champ proche et lointain d). c) du champ harmonique émis suivant Y en champ proche et lointain en e). Le signal harmonique est issu des trajectoires courtes et longues.

waist W_0 vaut typiquement $50\mu\text{m}$. W est la taille du waist en fonction de la distance Z . $W = W_0 \sqrt{1 + (\frac{Z}{Z_R})^2}$. R est défini comme $R = Z + \frac{Z_R^2}{Z}$.

Le champ laser est supposé être polarisé elliptiquement. Pour prendre en compte l'influence de la polarisation du laser sur le champ harmonique rayonné, on utilise les angles de recombinaison calculés avec le modèle de Lewenstein, présenté précédemment. Typiquement, ϕ_0 , l'angle de polarisation des harmoniques varie de 20° à 0° du plateau vers les harmoniques de la coupure pour les trajectoires courtes. Pour les trajectoires longues, le signe change (résumé en figure 1.17). On suppose alors que l'angle de polarisation évolue linéairement avec l'intensité du champ laser, comme $\phi_{\text{polar}} = I\phi_0/I_0$. Les composantes du champ harmonique selon X et Y à la sortie du milieu de génération sont calculées en sommant $E_q^x(X, Y, Z, t)$ et $E_q^y(X, Y, Z, t)$ sur Z . Les profils spatiaux du signal harmonique en champ lointain sont obtenus par transformée de Fourier bidimensionnelle (selon X et Y). Le profil spatial gaussien du champ générateur est montré en figure 1.20 a). Ceux du rayonnement harmonique suivant X et Y sont montrés en figure 1.20 b) et c) en champ

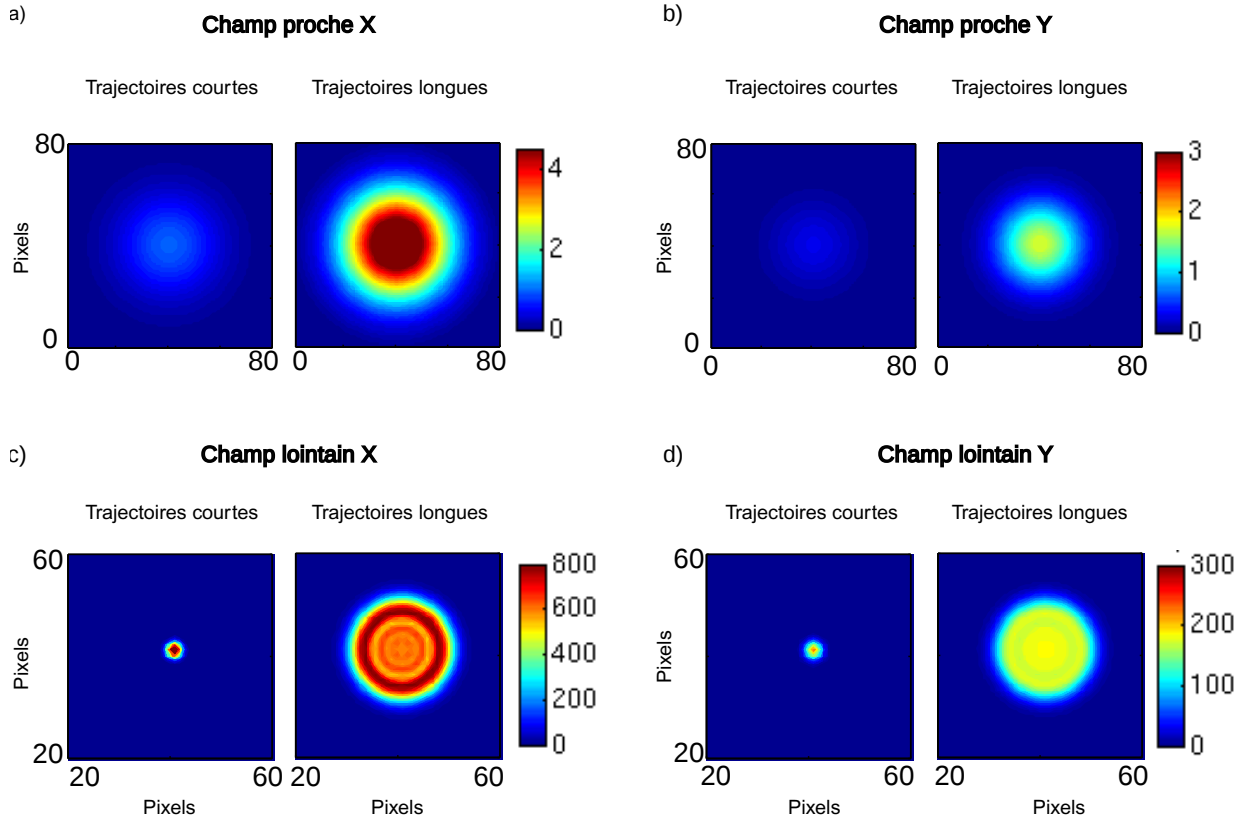


FIGURE 1.21 – Profil spatial du champ harmonique suivant X en a) et Y en b) issus des trajectoires courtes seules ou longues seules. En champ lointain, le profil harmonique issu des trajectoires longues se présente sous forme de structures annulaires divergentes. Le signal issu des trajectoires courtes est collimaté et peu divergent.

proche. En d) et e) sont représentés les profils spatiaux selon X et Y du champ harmonique en champ lointain. Selon une dimension (Y), l'émission harmonique est très collimatée, peu divergente que ce soit en champ proche ou lointain. Selon l'autre dimension X, le faisceau harmonique est plus divergent. En champ lointain, il apparaît des structures annulaires. Nous pouvons aussi remarquer que le faisceau harmonique a comme propriété d'être moins divergent que le faisceau générateur.

Pour voir quelles sont les structures spatiales liées à seulement l'une des familles de trajectoires, nous annulons la contribution des trajectoires courtes ou longues. Deux types d'émission sont alors discernables : l'une est peu divergente : ce sont les trajectoires courtes. L'autre est plus divergente et apparaît sous forme d'anneaux qui caractérisent la famille des trajectoires longues. Elles sont représentées en champ proche et lointain en figure 1.21.

En conclusion, les spectres simulés montrent des divergences spectrales et spatiales de ces deux types de trajectoires bien distinctes [Salières 95]. Expliquons l'origine de ces divergences. Cette séparation des contributions des trajectoires courtes et longues est rendue possible grâce au comportement de la variation de la phase du dipôle harmonique $\varphi_q^{[k]} = -\alpha_q^{[k]} \cdot I$ (voir 1.23) avec un coefficient α_q très différent selon la trajectoire considérée.

L'explication que nous donnerons dans les deux prochains paragraphes, repose seule-

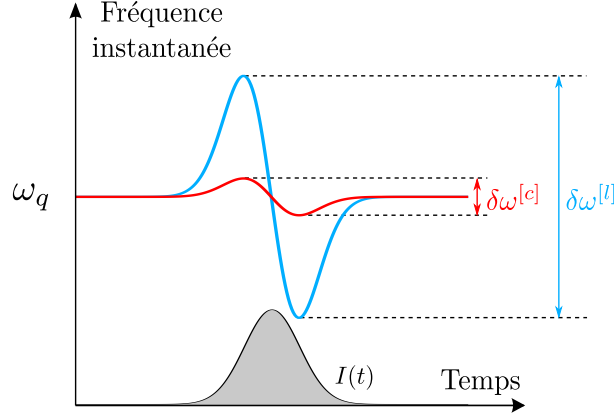


FIGURE 1.22 – Fréquence instantanée de l'harmonique q en fonction du temps pour les trajectoires courte (en rouge) et longue (en bleu), créée par une impulsion génératrice gaussienne (représentée en grisée).

ment sur cette équation.

1.3.1 Largeur spectrale des harmoniques des trajectoires courtes et longues

Supposons que l'impulsion de génération présente un profil temporel gaussien : $I(t) = I_0 e^{-t^2/\tau^2}$. En un point donné du milieu de génération, on peut écrire l'amplitude du champ de l'harmonique q comme :

$$E_q = A_q(t) e^{i(\omega_q t - \varphi_q^{[k]}(t))} = A_q(t) e^{i(\omega_q t + \alpha_q^{[k]} \cdot I(t))} = A_q(t) e^{i\Phi(t)} \quad (1.39)$$

À partir de cette équation, on peut remonter à l'expression de la fréquence instantanée Ω :

$$\Omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_q + \alpha_q^{[k]} \frac{dI(t)}{dt} \quad (1.40)$$

La figure 1.22 montre l'évolution de la fréquence instantanée en fonction du temps, pour les trajectoires courtes et longues. On voit que la non-linéarité (dépendance de la phase avec l'intensité) introduit un élargissement spectral autour de la fréquence centrale ω_q . Les coefficients α_q^j étant positifs, la dérive de fréquence est négative (les fréquences les plus élevées sont émises avant les basses).

L'élargissement spectral est directement proportionnel à α_q^j . Puisque α_q^l est plus grand que α_q^s , l'élargissement spectral sera beaucoup plus important pour les trajectoires longues.

1.3.2 Divergence des harmoniques des trajectoires courtes et longues

La divergence du signal harmonique fait apparaître un phénomène similaire (voir figure 1.23).

L'amplitude du champ émis dans la zone de génération va suivre une distribution spatiale $A_q(z)$ plus piquée (du fait de la haute non-linéarité du processus) que le champ

générateur, qu'on peut supposer similaire pour les trajectoires courtes et longues. Le profil de phase des deux familles de trajectoires va suivre le profil de l'intensité de génération, d'après la loi $\varphi_q^j = -\alpha_q^j \cdot I$.

Le champ lointain (détecteur) est obtenu en calculant la transformée de Fourier du champ proche (milieu générateur). Les variations spatiales de la phase harmonique pour les trajectoires longues étant beaucoup plus importantes que pour les trajectoires courtes, il en résulte un profil spatial d'intensité sur le détecteur plus large. La situation est alors analogue au cas présenté précédemment.

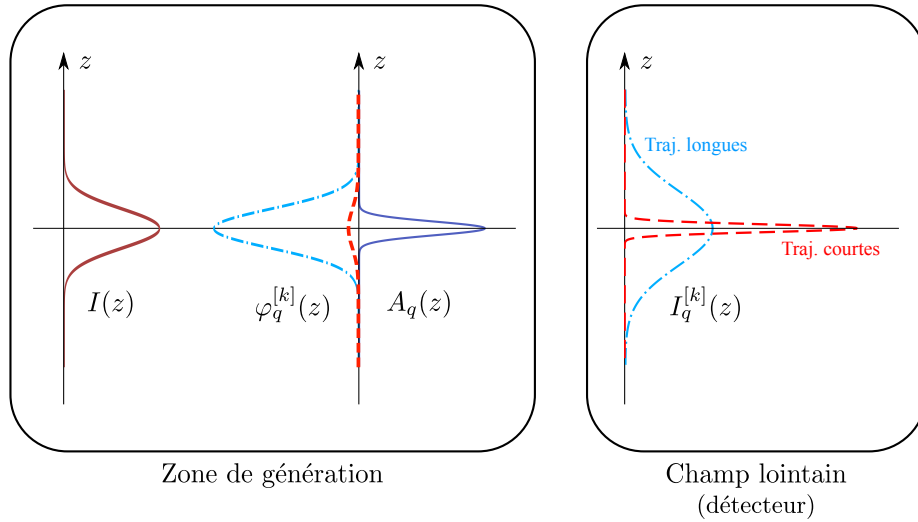


FIGURE 1.23 – Profil spatial dans la zone de génération de l'intensité Infra-rouge $I(z)$, créant un profil d'amplitude $A_q(z)$ et de phase $\varphi_q^{[j]}(z)$ (tiret rouge pour les trajectoires courtes, trait mixte bleu pour les trajectoires longues) pour l'harmonique q . En champ lointain, le profil spatial du signal harmonique $I_q^{[j]}(z)$ est plus étendu pour les trajectoires longues que pour les trajectoires courtes

En plus d'être plus larges spectralement, les trajectoires longues présentent donc également un profil spatial plus divergent. Dans le plan fréquence/divergence de l'écran de phosphore en sortie des galettes de microcanaux, les harmoniques longues forment une ellipse plus large que les harmoniques courtes. Plus on se rapproche de la coupure, plus les deux familles de trajectoires convergent l'une vers l'autre et on ne peut plus les différencier (car les trajectoires courtes et longues ont les mêmes α_q^j). Pour faire le lien avec les spectres expérimentaux, résolus spectralement selon la dimension horizontale et spatialement selon la dimension verticale, nous traçons le spectre harmonique, obtenu par transformée de Fourier temporelle (selon t) à une dimension. Pour obtenir la résolution spatiale, nous prenons une coupe autour du centre du spectre selon X . Le profil spatio-spectral calculé est montré en figure 1.24. Nous pouvons directement le comparer avec le profil spatio-spectral détecté. Les similitudes sont nombreuses. Nous retrouvons, les deux types d'émission liés aux trajectoires courtes, au centre du spectre et aux trajectoires longues plus divergentes. Notons que pour le moment, nous avons expliqué seulement les largeurs spectrales et les divergences des harmoniques des trajectoires courtes et longues. Sur les spectres expérimentaux et simulés apparaissent des structures annulaires multiples. L'origine de ces structures sera discutée et expliquée dans la seconde partie de ce chapitre.

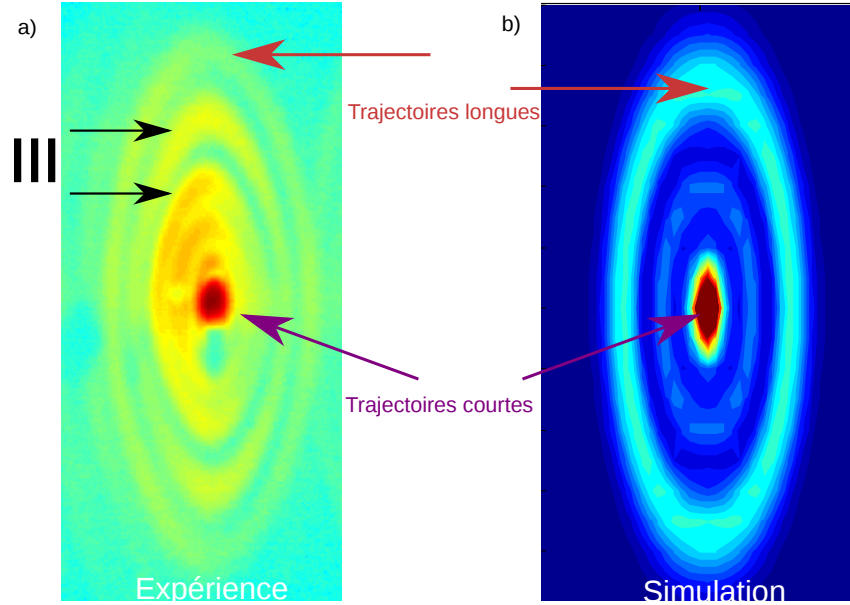


FIGURE 1.24 – a) Spectre expérimental montrant des structures annulaires issues des trajectoires longues. Le gaz de génération est l'argon. Des structures centrales sont issues de trajectoires courtes. Entre, apparaissent d'autres structures annulaires, que l'on appellera anneaux III.

1.3.3 Cartographie de la dépendance en ellipticité

Sur les images (résolues spectralement et spatialement) enregistrées, il est donc possible d'identifier les contributions des trajectoires courtes et longues. Leur résolution est un réel avantage car nous avons vu qu'elles n'ont pas les mêmes caractéristiques. Par exemple, pour illustrer ce propos, regardons l'évolution du signal harmonique provenant des trajectoires courtes et longues en fonction de l'ellipticité du laser. La figure 1.25 rappelle le résultat que nous avons trouvé avec le modèle quantique en polarisation elliptique. Le signal harmonique avec l'ellipticité du laser n'évolue pas de la même manière pour les trajectoires courtes et longues. Les trajectoires longues sont plus sensibles à l'ellipticité du laser et ont une valeur de β plus grande que les trajectoires courtes. Ces valeurs augmentent lorsque l'intensité laser croît. Expérimentalement, nous effectuons une analyse pixel par pixel des spectres enregistrés à différentes ellipticités (de -50% à 50%). Nous pouvons ainsi tracer pour chaque pixel la dépendance du signal harmonique avec l'ellipticité laser. À l'aide d'un ajustement gaussien, nous pouvons alors extraire le paramètre β (voir l'équation 1.35) de chaque pixel de l'image. Les résultats sont montrées en figure 1.25 pour des intensités de $1,7 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et de $2,3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Au moyen de cette analyse, nous résolvons les valeurs de β des trajectoires courtes, au centre du détecteur ; les valeurs croissent avec l'ordre harmonique. Celles des trajectoires longues, sont aussi résolues, elles sont vues sur l'anneau le plus externe. Les valeurs de β pour les trajectoires longues augmentent aussi avec l'énergie du photon. L'éclairement laser de génération a pour effet d'augmenter toutes les valeurs, comme attendu.

En conclusion, la mesure expérimentale de β est en assez bon accord avec le modèle quantique. À travers cet exemple, nous montrons qu'il est possible de relier les études théoriques et expérimentales de génération d'harmoniques, de séparer les contributions

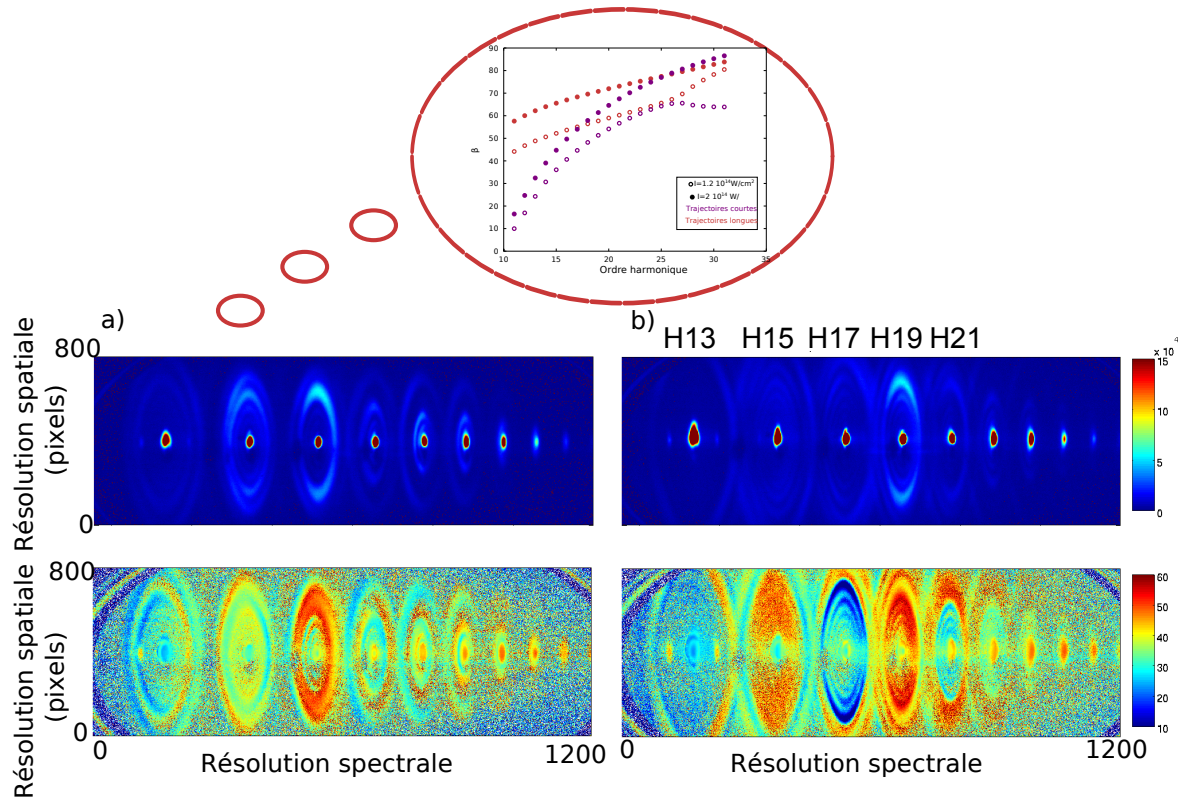


FIGURE 1.25 – Valeurs des β résolues pixel par pixel dans le spectre harmonique généré dans l'argon à une ouverture de diaphragme de 7,2 mm en a) et de 8 mm en b). Les intensités estimées sont de $1,7 \times 10^{14}$ W/cm² et de $2,3 \times 10^{14}$ W/cm².

des trajectoires courtes et longues et par conséquent, de mesurer un grand nombre de caractéristiques pour chacune d'elles.

Cependant, il reste encore des structures non identifiées. Nous avons parlé de l'émission sur l'axe, très collimatée et peu divergente, caractéristique des trajectoires courtes et d'anneaux plus externes, divergent et peu collimatés, signature de l'émission harmonique des trajectoires longues. Le spectre présente aussi de nombreuses structures annulaires situées entre les deux zones que nous avons caractérisé. Nous montrons le spectre de l'harmonique 17 expérimental sur la figure 1.24 en a) et simulé par le modèle simple. La simulation prend en compte la somme cohérente des deux types de trajectoires. Nous voyons qu'effectivement des anneaux "supplémentaires" apparaissent. Nous les appellerons anneaux III. Les anneaux, les plus externe seront nommés anneaux II et l'émission sur l'axe sera dans la zone I.

1.4 Structures spatio-spectrale

Ces structures annulaires (situés dans la région III) apparaissant entre le rayonnement harmonique des trajectoires courtes et des anneaux (situés dans la région II) sont bien visibles pour un grand nombre d'ordres harmoniques détecté des ordres 13 à 23. Ces structures intermédiaires ont fait l'objet de nombreuses études. Leurs interprétations suscitent

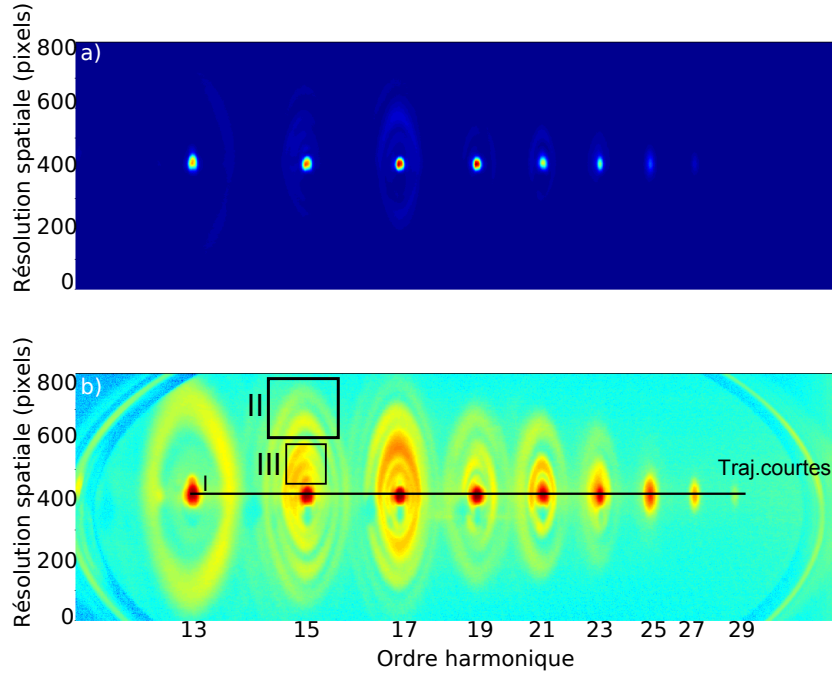


FIGURE 1.26 – Spectre harmonique expérimental obtenu en a). En b) représentation du logarithmique du spectre. Les trajectoires courtes sont collimatées au centre du spectre. Les structures hors axes, se resserrent lorsque l'ordre harmonique augmente. Des structures intermédiaires sont notées anneau III et visibles pour plusieurs ordres harmoniques.

toujours un vif intérêt.

L'origine de ces structures peut provenir de la modulation de phase spatiale et temporelle des trajectoires longues [Gaarde 99]. Ces structures ont été interprétées comme des interférences entre les trajectoires courtes et longues [Auguste 09]. Une étude systématique de ces structures réalisée par [Heyl 11] les explique en terme de franges de Maker [Maker 62], liés aux conditions d'accord de phase, donc à des effets macroscopiques. Ces trois interprétations sont résumées sur la figure 1.27.

Nous avons fait une étude expérimentale et théorique de l'évolution de ces structures en fonction de différents paramètres expérimentaux pour tenter d'expliquer leur origine physique. Sachant que la pression, l'intensité et la polarisation du champ électrique de génération sont autant de paramètres influençant le mécanisme de génération, nous avons fait varier ces paramètres et mesurer leur influence.

1.4.1 Étude en fonction de la pression

Nous avons tracé le signal des harmoniques 15 et 17, résolues spatialement en fonction de la pression. Les positions des structures semblent robustes avec les variations de la pression. Or, lorsque la pression du milieu générateur varie, les conditions d'accord de phase changent et on s'attend à ce que les localisations des structures soient déplacées si elles proviennent de franges de Maker. En conclusion, les effets d'accord de phase du milieu semblent peu influencer ces structures et les modifier. L'origine de ces structures dans notre

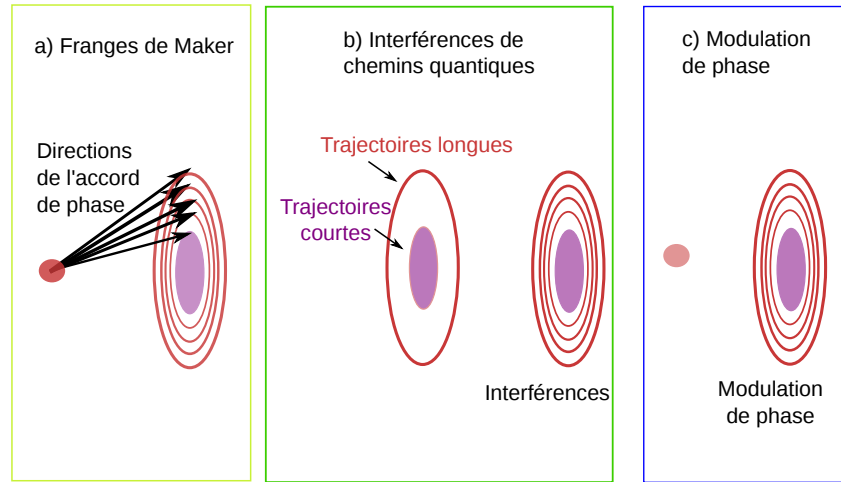


FIGURE 1.27 – Présentation des trois interprétations données aux structures spectro-spatiales, se présentant sous forme annulaire. a) Dans le milieu, les différents émetteurs interfèrent. L'émission harmonique est constructive sous certaines conditions d'accord de phases. Seuls certaines fréquences ou composantes spatiales interfèrent constructivement. b) L'émission des trajectoires courtes et des trajectoires longues interfèrent entre elles et produisent des franges d'interférences spatiales et spectrales. c) La fréquence instantanée des trajectoires longues varie fortement durant le mécanisme de génération de telle sorte que chaque fréquence est produite à différents instants, produisant une interférence spectrale (spectre cannelé).

expérience doit être interprétée autrement.

1.4.2 Étude en fonction de l'intensité laser

Nous faisons une découpe du spectre harmonique, hors axe, dans le but de comparer ces structures à celles observées et interprétées comme des chemins d'interférences quantiques. Elles sont représentées en figure 1.29 en fonction de l'intensité laser. À droite de la figure, sont montrée nos résultats expérimentaux, à gauche ceux de [Auguste 09]. À première vue, les anneaux principaux, ont des structure similaires qui ressemblent aux spectres enregistrés par [Auguste 09].

Pour les harmoniques, des ordres 15 à 21, nous avons ensuite tracé le profil spatial du rayonnement en fonction de l'intensité laser, voir figure 1.30. Les anneaux principaux II se déplacent lorsque l'intensité augmente. À faible intensité, un premier anneau est visible. Avec l'augmentation de l'intensité laser, cette structure est de plus en plus éloignée spatialement de l'émission harmonique des trajectoires courtes. Puis, une seconde structure réapparaît, localisée proche des trajectoires courtes, qui à son tour diverge de plus en plus. Ce comportement périodique a été observé par [Auguste 09]. La période de ces structures annulaires est de $4 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Pour comparaison, nous obtenons une valeur de $3,3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, en se basant sur l'observation de l'harmonique 19 et 21. Les structures principales semblent donc être de même nature que les travaux de [Auguste 09]. Pour de hautes intensités, nous observons des structures supplémentaires, les anneaux III (notamment pour les ordres 15 et 17). Elles sont localisées entre l'anneau principal et l'émission des trajectoires courtes. Les positions spatiales de ces structures ne changent pas lorsque

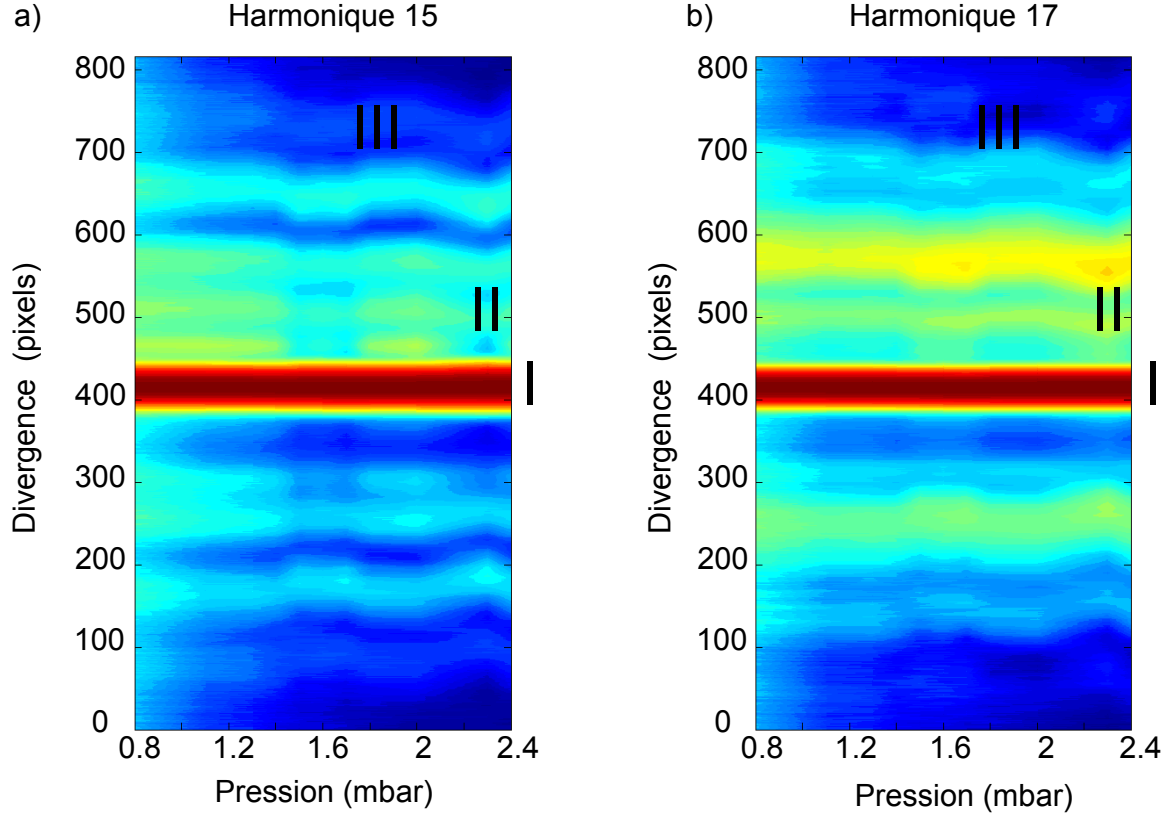


FIGURE 1.28 – Évolution du profil spatial des harmoniques 15 a) et 17 b) selon une coupe spectrale en fonction de la pression du gaz en amont.

l'intensité continue de croître et semblent même se resserrer. Ces structures, sont clairement de nature différente que les anneaux plus externes discutés précédemment. Pour le moment, intéressons-nous aux structures principales (anneaux II et émission de la zone I).

Comme nous avons à disposition un modèle simple de génération d'harmoniques, nous avons simulé le signal harmonique enregistré en champ lointain généré seulement par les trajectoires courtes ou longues sur l'axe et hors axe. Puis, nous avons simulé le signal harmonique comme la somme cohérente des deux contributions, proche de ce que nous détectons expérimentalement. L'intensité varie continument de 1 à $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Les résultats sont présentés en figure 1.31. En a) et b), sont représentés les signaux harmoniques des trajectoires courtes hors axe et sur l'axe. Hors axe, des structures n'apparaissent que pour de fortes intensités laser. Sur l'axe, les structures des trajectoires courtes sont très collimatées et se divisent en sous structure pour de fortes intensités. En c) et d), nous montrons le signal harmonique calculé des trajectoires longues. Le rayonnement émis hors axe présente de nombreuses structures annulaires, qui augmente avec l'intensité laser, de 2 à $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Cela explique aussi pourquoi, lorsque l'ordre harmonique augmente, les structures annulaires sont de moins en moins divergentes et proche de l'émission collimatée des trajectoires courtes, voir figure 1.26.

Le signal sur l'axe provenant des trajectoires longues n'apparaît qu'à fortes intensités.

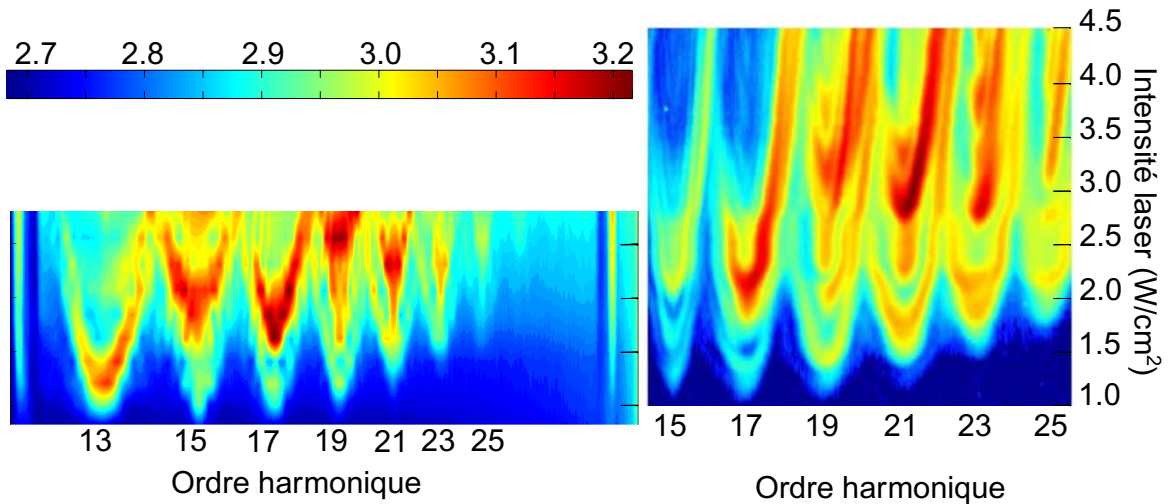


FIGURE 1.29 – Évolution des structures spectrales du spectre harmonique en fonction de l'intensité laser. À droite, nos mesures. À gauche, les mesures de [Auguste 09].

Origine des anneaux

La question qui se pose est la suivante : Pourquoi les harmoniques des trajectoires longues seules sont émises sous forme d'anneaux ?

Pour expliquer l'origine de ces anneaux, nous nous appuyerons de la figure 1.27. Pour les trajectoires courtes, l'émission se produit autour du maximum de l'enveloppe de l'impulsion de génération et la phase temporelle de l'impulsion de génération a un profil quasi parabolique. La fréquence instantanée évolue alors linéairement et varie peu lors de la génération des harmoniques, comme nous l'avons montré en figure 1.22 et 1.27. Il existe alors une correspondance temps-fréquence et champ proche-champ lointain linéaire pour les trajectoires courtes.

Pour les trajectoires longues, la situation est différente. Comme α_q^l est plus grand, les modulations de la phase temporelle et spatiale sont plus fortes et exaltées. Le caractère non parabolique du profil (temporel et spatial) du laser devient important. Alors, la phase temporelle de l'intensité laser ne varie plus selon un profil parabolique mais plutôt gaussien. Les ailes de la gaussienne contribue alors aussi aux modulations de la phase harmonique temporelle. Chaque fréquence est produite à différents instants produisant une interférence

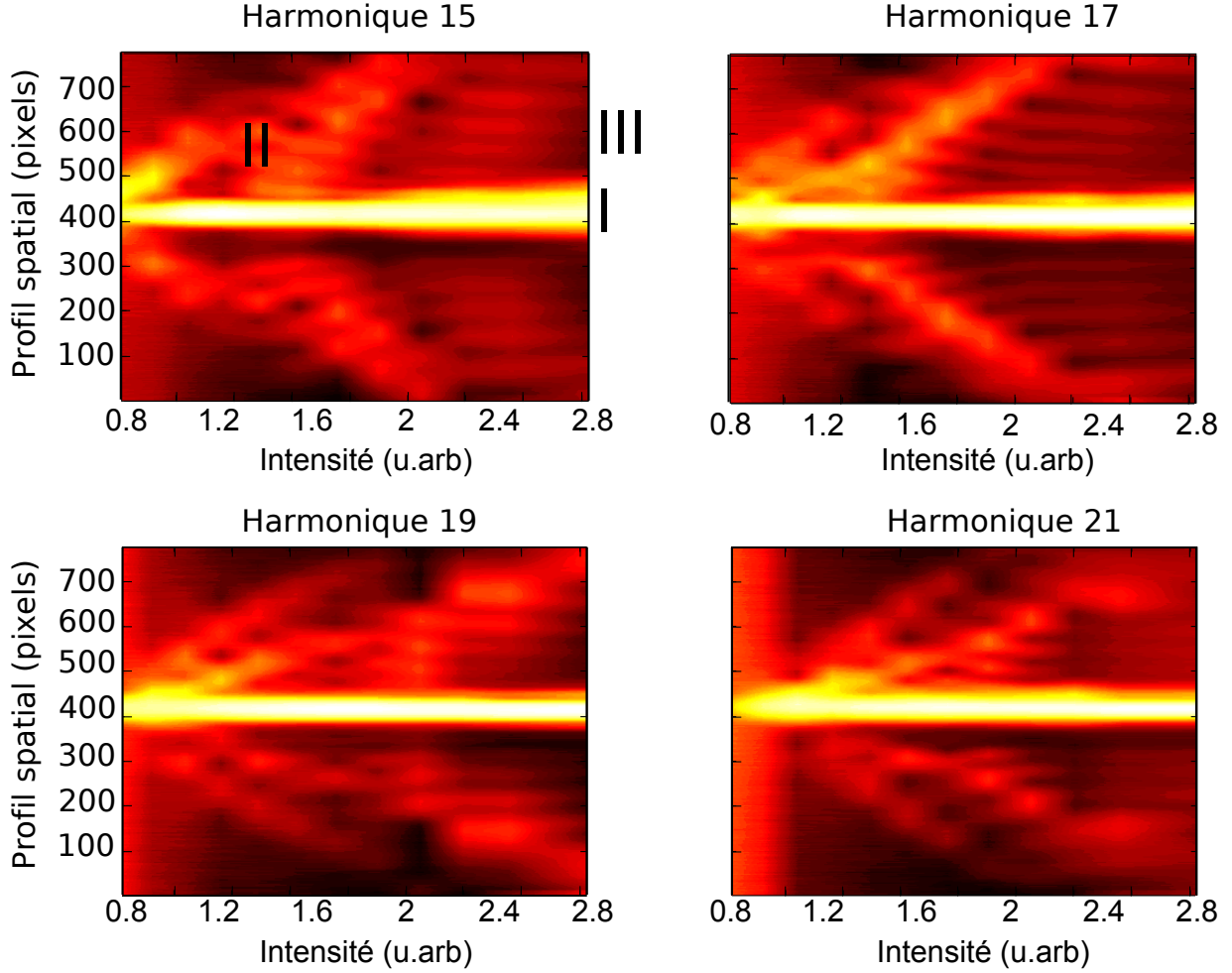


FIGURE 1.30 – profil spatial des harmoniques 15 à 19 en fonction de l'intensité laser. Trois types de structures sont discernables. Au centre, nous voyons l'émission harmonique issue des trajectoires courtes. On distingue aussi deux structures divergentes principales apparaissant à des intensités lasers différentes. Pour de grandes intensités, des structures intermédiaires apparaissent qui se resserrent lorsque l'intensité augmente.

spectrale et spatiale. Le spectre est alors cannelé.

Nous pouvons donc conclure que les structures spectrales annulaires proviennent de phénomène de modulation de la phase des harmoniques des trajectoires longues.

Regardons, si ces structures sont affectées lorsque les deux familles de trajectoires sont considérées et interfèrent.

En figure 1.31 e) et f), nous présentons les résultats obtenus du spectre harmonique détecté hors et sur l'axe en incluant les trajectoires courtes et longues. Nous augmentons artificiellement la contribution des trajectoires longues par un facteur 6. Les résultats ne sont pas très différents. Sur l'axe, des nouvelles structures apparaissent, très peu divergentes. Mais, hors axe, les structures annulaires sont identiques à celles observées par les trajectoires longues seules.

Il semble donc qu'il ne s'agisse pas de figure d'interférences entre trajectoires longues

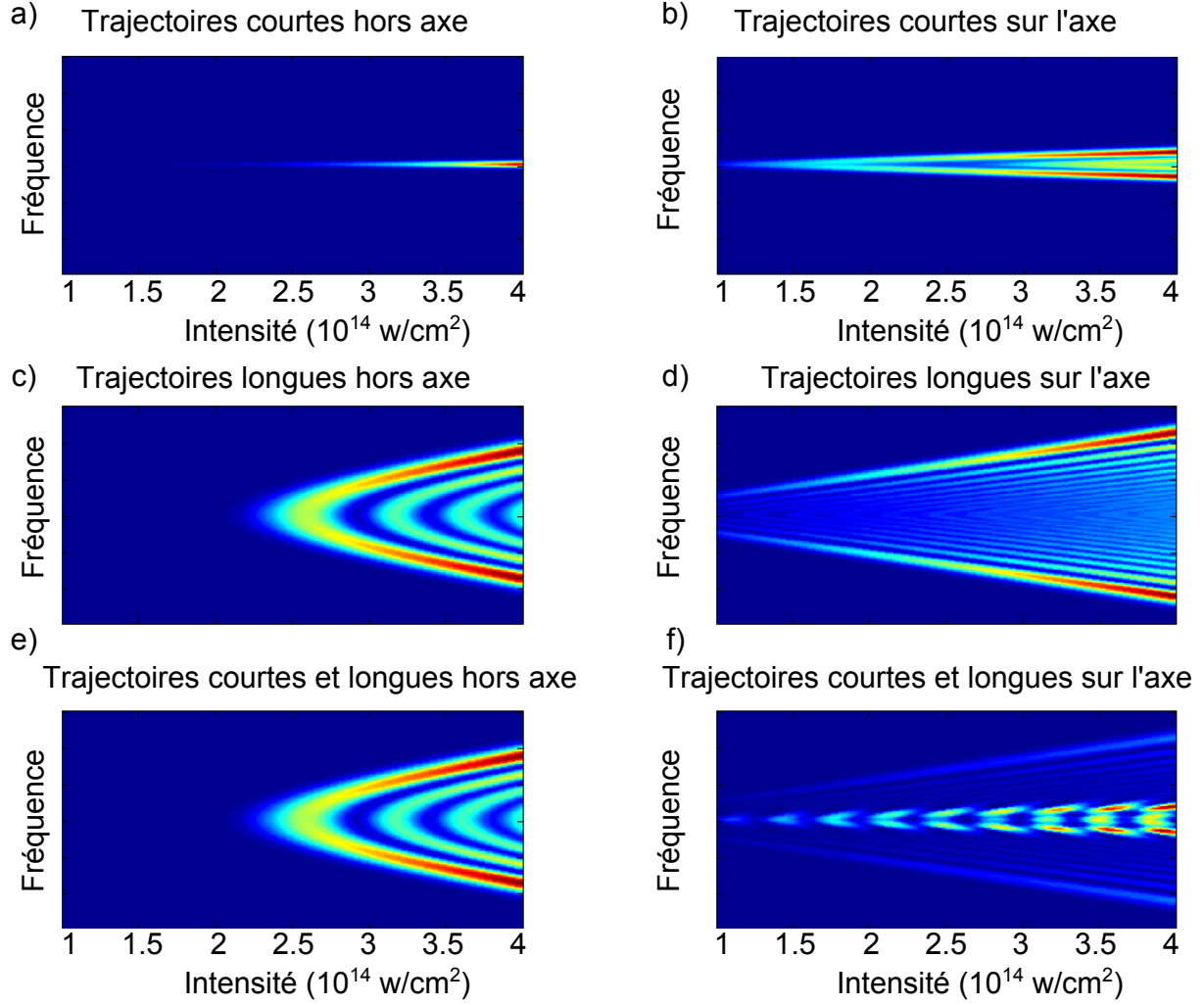


FIGURE 1.31 – Simulation au moyen du modèle simple du signal harmonique émis par les trajectoires courtes, en a) hors axe et b) sur l'axe en fonction de l'éclairement laser. En c) celui des trajectoires longues hors axe et d) sur l'axe. En e) et f) le signal provenant des deux types de trajectoires hors axe et sur l'axe. Hors axe, l'émission est similaire à celle provenant des trajectoires longues seulement. Sur l'axe, des structures apparaissent issues d'interférences entre les trajectoires courtes et longues.

et courtes, mais plutôt de la contribution seule des trajectoires longues. En revanche, sur l'axe, il est possible de voir des structures d'interférences, qui divergent lorsque l'intensité augmente. Elles ont une périodicité de moins de 5×10^{13} W/cm 2 .

À l'aide de ces simulations, nous avons pu alors séparer chacune des contributions, simuler le signal provenant d'une seule catégorie de trajectoires et voir que la présence des deux familles de trajectoires n'est pas nécessaire à l'observation de ces structures, très divergentes. Elles semblent provenir des trajectoires longues seules. Une autre façon de modifier le mécanisme de génération, est de changer la polarisation du rayonnement laser.

1.4.3 Étude en fonction de l'ellipticité du champ générateur

Cette troisième étude peut nous aider à confirmer nos observations. De plus, nous disposons du modèle SFA elliptique pour prédire l'évolution de ces structures avec l'ellipticité du champ fondamental. Nous avons déjà vu un grand nombre de caractéristiques du mécanisme de génération en polarisation elliptique. En supposant que ces structures proviennent d'interférences entre les trajectoires courtes et longues, toute variation de phase de l'une ou l'autre des trajectoires devraient déplacer la position de ces structures.

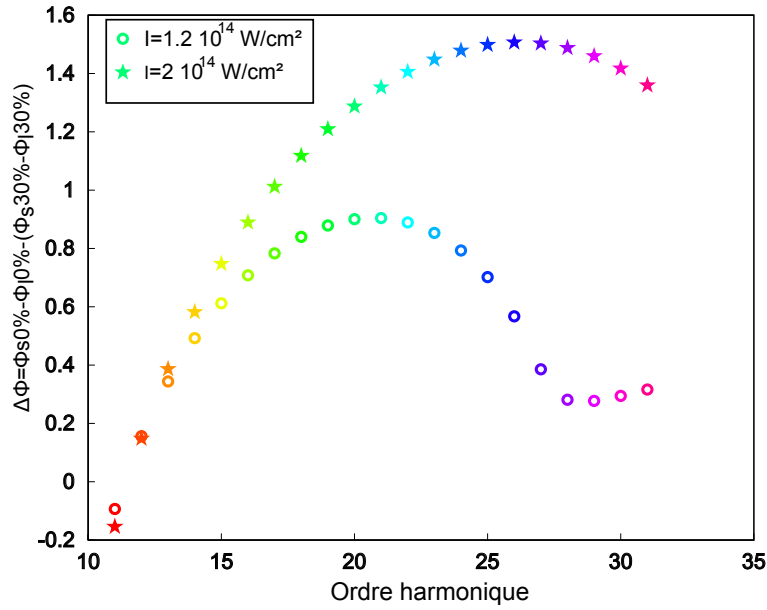


FIGURE 1.32 – Variation de $\phi_s - \phi_l$ pris à 0 % d'ellipticité laser et 30 % d'ellipticité laser en fonction de l'ordre harmonique à deux éclairagements lasers différents $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (cercles) et $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ (étoiles). La variation de phase de l'interférence des trajectoires courtes et longues augmente de plus de 1,4 radians pour des ordres harmoniques autour de 25 à un éclairagement laser de $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ lorsque l'ellipticité du champ générateur change de 0 à 30%.

La figure 1.32 montre la variation de $\phi_l - \phi_s$ en fonction de l'ordre harmonique pour 0 et 30% d'ellipticité laser. Nous remarquons que cette quantité varie en fonction de l'ordre harmonique. Cette variation atteint plus de 1,4 radians pour une harmonique du plateau à une intensité de $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$.

Des simulations du profil spatial ont été réalisées avec le modèle simple de génération (voir figure 1.33) où artificiellement, nous avons rajouté une phase supplémentaire continue entre 0 et 1,5 radians aux trajectoires longues. En figure 1.33 a) est montré le spectre harmonique des trajectoires courtes seules, en b) des trajectoires longues seules et en c), provenant des trajectoires courtes et longues. Les paramètres sont choisis pour qu'initialement, les trajectoires courtes et longues interfèrent (figure 1.33 c)). Les spectres simulés montrent bien que les trajectoires longues et courtes interfèrent et produisent des structures, qui se déplacent lorsque l'ellipticité augmente.

Pourtant, aucun déplacement des structures n'est observé expérimentalement en fonction de l'ellipticité laser contrairement aux prédictions des simulations. Les spectres expé-

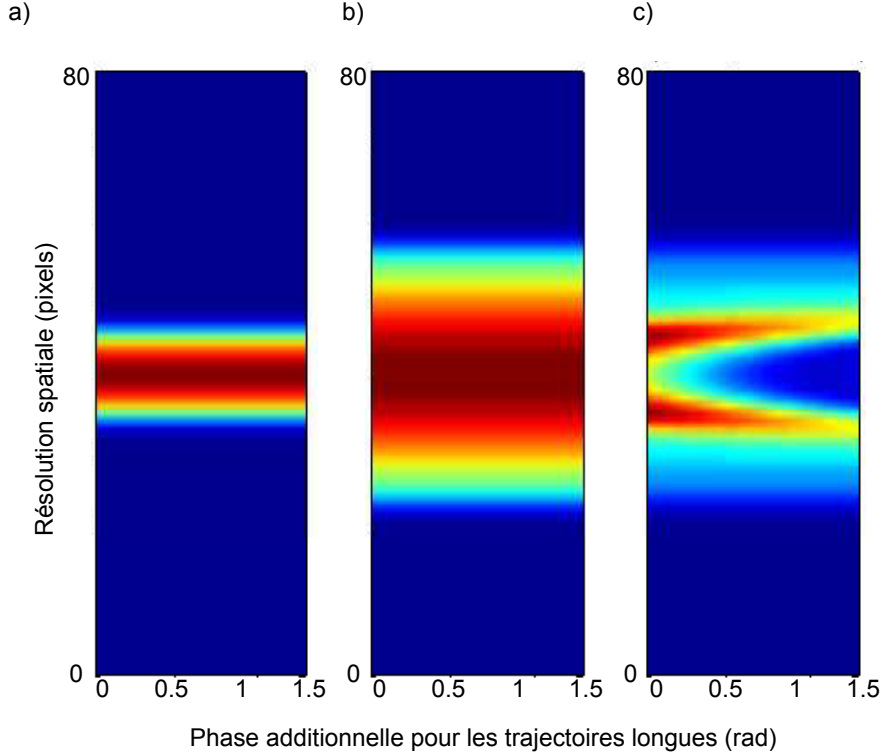


FIGURE 1.33 – Simulations provenant du modèle simple du signal harmonique résolu spatialement des trajectoires courtes seules en a) longues seules en b) et des deux contributions en c) en fonction d'une phase additionnelle rajoutée aux trajectoires longues. Ajouter une phase de 1,5 radians revient à changer l'ellipticité du champ générateur de 0 à 30% pour une intensité de $3,5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ et une harmonique considérée dans le plateau harmonique (H25). La non linéarité effective q_{eff} vaut 10.

rimentaux analysés en fonction de l'ellipticité laser sont montrés en figure 1.34 pour les différents ordres harmoniques. Les positions des structures restent fixes et ne sont pas sensibles à l'ellipticité du laser. Cette troisième analyse confirme qu'il semble que ces anneaux II ne sont pas issus d'interférences quantiques mais de l'automodulation de phase spatiale et temporelle. Par analogie à de l'automodulation de phase spatiale et temporelle que l'on peut observer lors de l'enregistrement d'un spectre laser, les mêmes phénomènes peuvent se produire dans le processus de génération d'harmoniques. Les variations spatiale et temporelle de la phase du champ harmonique peuvent induire des conditions telles qu'ils se créent de manière constructive de l'émission XUV hors axe, sous forme annulaire.

Il reste pourtant ces autres structures intermédiaires, les anneaux III que nous n'avons pas caractérisé. Nous avons vu, lors de l'étude en fonction de l'intensité laser, que ces anneaux se resserraient légèrement quand l'intensité augmentait. Sur la figure 1.34, nous voyons que la position de ces anneaux est insensible à l'ellipticité du laser, sauf pour l'harmonique 17 qui montre un comportement singulier : les anneaux s'écartent quand l'ellipticité augmente. Cet effet est visible également sur les valeurs du paramètre β , dépendance du signal harmonique en ellipticité, représenté en figure 1.25. L'écartement des anneaux à l'harmonique 17 crée de très faibles valeurs de β dans les ajustements gaussiens. Il reste donc des structures incomprises, qui à notre connaissance, n'ont pas encore été interprétées.

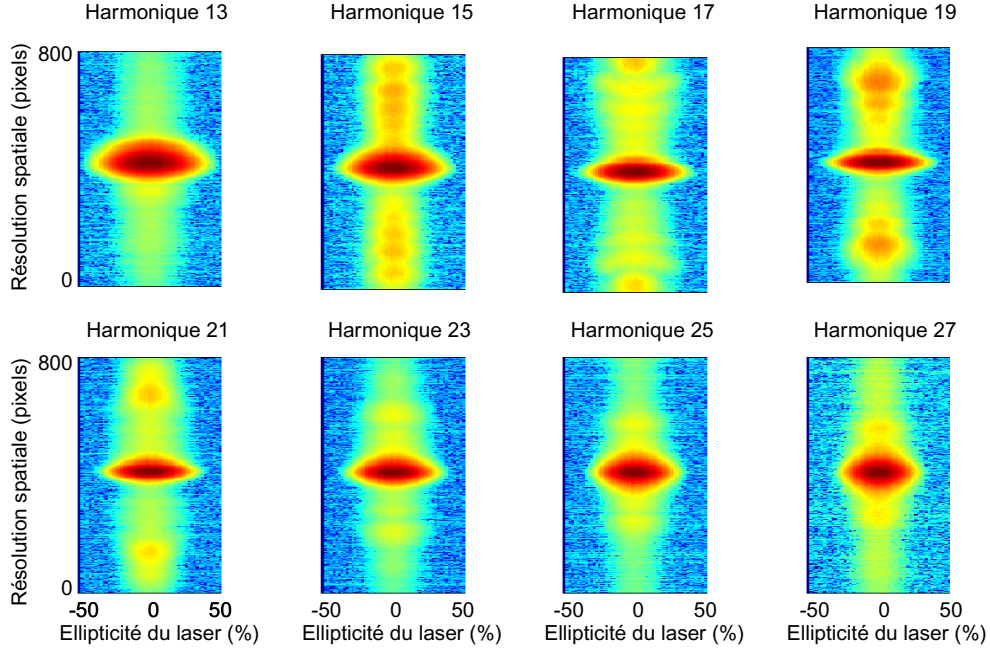


FIGURE 1.34 – Évolution du profil spatial harmonique expérimental en fonction de l'ellipticité du champ infrarouge générateur pour différents ordres harmoniques de 13 à 27.

L'harmonique 17 correspond à la présence d'une résonance dans le continuum de l'argon. Seules des études théoriques seront à même de déterminer s'il s'agit d'une coïncidence.

1.5 Spectroscopie harmonique

Depuis sa découverte, le mécanisme de génération d'harmoniques est largement étudié. Les caractéristiques fondamentales du rayonnement harmonique sont aujourd'hui connues [L'Huillier 93] [Lewenstein 94] [Antoine 96a] et ont suscité un vif intérêt. La cohérence du processus [Salières 95] [Lewenstein 95] [Salières 99], l'émission d'un faisceau faiblement divergent, synchronisé avec le faisceau générateur [Balcou 97] produisant des impulsions très brèves générées sur une large gamme spectrale XUV ont été très étudiées et caractérisées. Avec la venue de sources lasers intenses et de durée d'impulsion ultra-courte dans le domaine infrarouge, l'énergie de coupure a même dépassé la limite du keV [Seres 05], [Popmintchev 12]. Encore aujourd'hui, les caractéristiques de cette source continuent d'être étudiées. Au début de ce chapitre, nous avons présenté l'une d'elles. Les structures spectrospatiales que nous avons montrées, ont été observées à plusieurs reprises et leurs interprétations font pourtant toujours débat. En parallèle de ces études sur les propriétés des harmoniques, la découverte de ce rayonnement harmonique a suscité d'autres intérêts : des études de spectroscopie avec le rayonnement harmonique.

Dans la suite, nous détaillerons les durées d'impulsions que nous pouvons obtenir avec cette source XUV produite par génération d'harmoniques.

Impulsions femtosecondes

Nous avons vu que la génération d'harmoniques d'ordre élevé était un processus très non linéaire, qui dépend fortement de l'intensité laser. Des méthodes de caractérisation de la phase spectrale dans le domaine XUV [Mairesse 05] ont permis de mesurer la durée des impulsions d'une harmonique isolée. La durée d'une impulsion correspondant à une harmonique est typiquement inférieure de moitié à la durée de l'impulsion de génération. Pour une impulsion de génération de l'ordre de 40 femtosecondes, la durée d'impulsion d'une harmonique est environ de 10-15 fs. Cette source est accordable en longueur d'onde [Mahieu 12], chaque ordre harmonique isolé produit une impulsion femtoseconde.

Impulsions attosecondes

Également, nous avons vu que le processus de génération d'harmoniques se répétait tous les demi cycles optiques du champ laser, à chaque fois que ce dernier est suffisamment intense pour émettre des photons XUV. L'existence d'un train d'impulsions attosecondes a été démontrée expérimentalement dans de nombreux travaux [Hentschel 01], [Paul 01], [Mairesse 03], [Tzallas 03]. La phase spectrale entre les différentes harmoniques a notamment été caractérisée. Une dérive de fréquence des impulsions attosecondes a ainsi été mise en évidence. Elle reflète la dynamique des électrons dans le processus de génération : les harmoniques les plus élevées sont émises par des électrons arrivant plus tard, pour les trajectoires courtes (voir figure 1.3).

Impulsion attoseconde unique

Diverses techniques ont alors été développées dans le but d'isoler une impulsion de durée attoseconde dans le train harmonique. Historiquement, la première technique utilisée a été la sélection spectrale des harmoniques proche de la coupure [Hentschel 01], [Kienberger 04], [Goulielmakis 08].

En confinant l'émission XUV sur un seul cycle optique, une seule impulsion XUV de durée attoseconde peut être produite.

Par exemple, ce confinement peut être obtenu par porte de polarisation [Chang 04], [Sola 06]. Le contrôle de la polarisation du champ générateur (elliptique, linéaire puis elliptique) durant son évolution temporelle permet de rendre le processus de génération d'harmoniques efficace seulement sur un nombre limité de cycles optiques (lorsque la polarisation du champ générateur est linéaire). Des impulsions attosecondes isolées de 130 as à une énergie de photon de 36 eV ont été obtenues avec cette technique [Sansone 06]. Le confinement temporel peut être aussi obtenu par porte d'ionisation comprenant la technique de l'accord de phase transitoire [Constant 99], [Mével 00], [Abel 09] qui est dû à l'influence de l'ionisation du milieu générateur et la déplétion du milieu (génération avec une intensité pic au dessus de l'intensité de saturation du gaz) [Ferrari 10]. [Abel 09] ont alors obtenu des impulsions de 430 as à des énergies de photons de 90 eV avec cette première approche. Avec la deuxième approche, [Ferrari 10] ont obtenu des impulsions de 160 as à une énergie de photons de 30 eV. L'obtention d'impulsions aussi courtes, d'une centaine d'attosecondes, est aujourd'hui très demandée et notamment pour l'étude des mouvements des électrons au sein des atomes dont les échelles de temps caractéristique sont comparables aux durées d'impulsions attosecondes générées. Durant cette thèse, ce type d'études n'a pas été abordé.

L'obtention de durées d'impulsions femtosecondes et même attosecondes a en effet généré un vif intérêt pour des études de spectroscopie. Dans ce domaine, nous avons utilisé deux approches qui sont schématisées en figure 1.35.

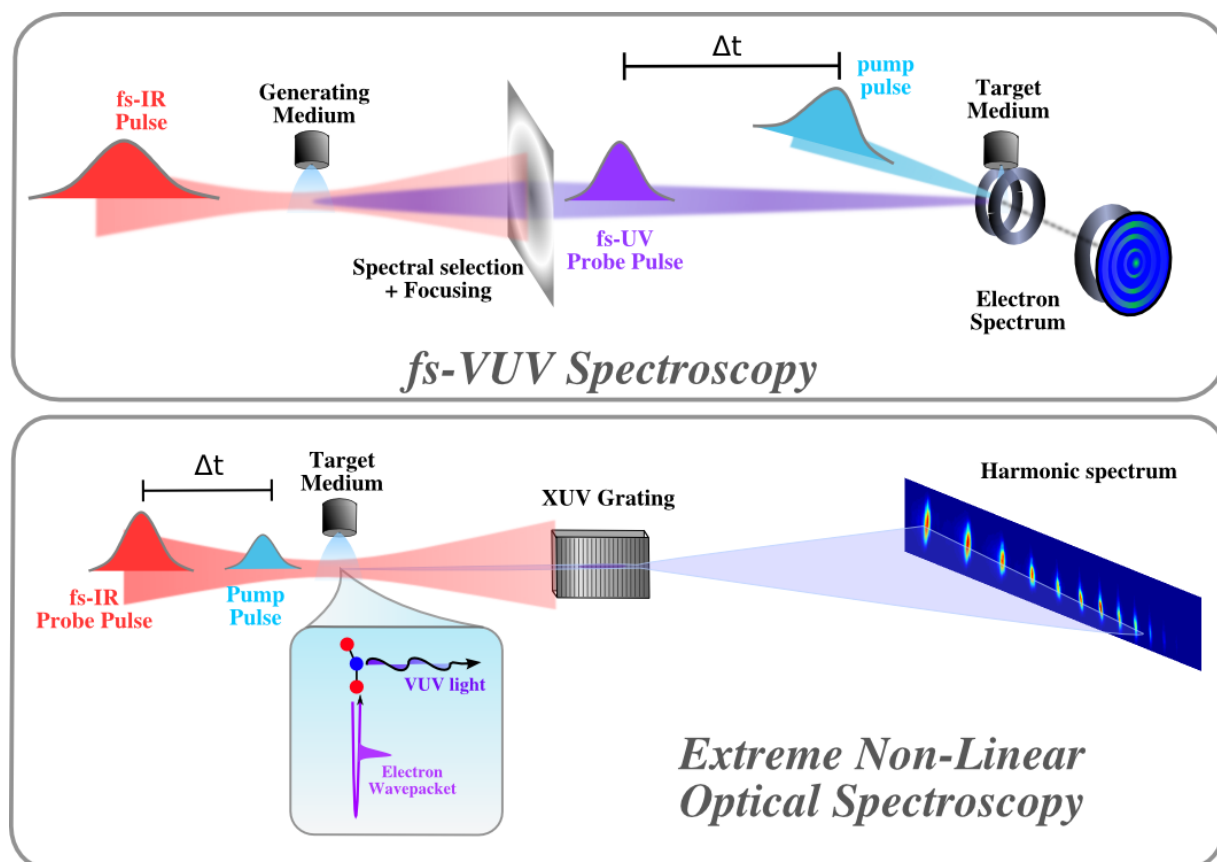


FIGURE 1.35 – Expérience de spectroscopie pompe-sonde utilisant la génération d'harmoniques d'ordre élevé. En a) le faisceau VUV est le faisceau sonde, qui ionise le milieu. Les fragments produits ou électrons éjectés lors de l'ionisation sont enregistrés avec un spectromètre imageur de Vecteurs Vitesses. En b) le rayonnement encode de l'information structurale et dynamique du milieu dans lequel il est généré.

1.5.1 Spectroscopie avec une source de photons XUV

Le rayonnement harmonique, dont la génération est maintenant bien maîtrisée, est utilisé comme une source de photons XUV cohérents et de durée femtoseconde. Dans la communauté femtochimiste, il existe une réelle demande d'utilisation de telles sources. Généralement, l'étude porte sur l'ionisation des produits de la réaction. Pour une majorité de systèmes, les potentiels d'ionisation sont très élevés et dépassent la dizaine d'électrons-volts. Avec des sources lasers conventionnelles, l'ionisation du milieu implique forcément un processus multiphotonique, c'est-à-dire que plusieurs photons doivent être absorbés pour ioniser le système. À de telles intensités, des effets perturbateurs apparaissent liés au champ électrique, comme l'effet Stark. Les mesures comme l'interprétation des résultats sont alors plus difficiles. D'autres processus peuvent aussi complexifier ces mesures. Il s'agit des phénomènes de résonance, peuplée lors de l'absorption des photons. Ces phénomènes peuvent

complètement perturber le mécanisme d'ionisation du système et changer les probabilités d'ionisation d'un canal de réaction par rapport à un autre. Parfois, l'objectif est de les étudier mais souvent, elles sont un frein à l'interprétation du mécanisme d'ionisation. L'utilisation de sources XUV, dont l'énergie dépasse le seuil d'ionisation, permet d'éviter de peupler des états résonnants intermédiaires et de réduire l'éclairement laser et par conséquent les effets perturbateurs inhérents à l'utilisation d'impulsions fortement énergétiques. Bien que le flux de photons soit peu élevé (l'efficacité de conversion harmonique est de l'ordre de 10^{-6}) pour le rayonnement harmonique, l'avantage considérable d'une telle source est qu'elle est facile à implémenter, peu coûteuse et encombrante comparées à des sources FEL (laser à électrons libres) ou synchrotron. De plus, la durée des impulsions très brèves (femtosecondes, attosecondes) permet d'envisager des expériences résolues en temps portant sur l'étude de dynamiques électroniques et nucléaires (rotation, vibration).

Le dernier chapitre de cette thèse illustrera cette technique. Notre étude consistera à ioniser des molécules chirales au moyen d'une source harmonique XUV et de détecter les photoélectrons émis lors de l'ionisation. Nous avons aussi étudié l'ionisation de ces molécules en régime multiphotonique afin de comparer les deux méthodes.

1.5.2 Spectroscopie harmonique (informations dans le milieu générateur lui-même)

Une seconde approche consiste à utiliser la génération du rayonnement harmonique lui-même comme une sonde du système atomique ou moléculaire dans lequel il est généré. Cette seconde approche est celle que nous avons majoritairement utilisée durant cette thèse. Nous présentons ici brièvement le principe de cette technique expérimentale, ses avantages et limites.

La description quantique du processus de génération d'harmoniques a montré que lors de l'ionisation tunnel, un paquet d'onde électronique était créé depuis l'état fondamental. Lors de sa propagation dans le continuum, l'électron accumule de l'énergie cinétique. La longueur d'onde de de Broglie de l'électron $\lambda_{dB} = h/p$ (avec h la constante de Planck et p l'impulsion de l'électron) est alors de l'ordre de quelques Angströms, ce qui est comparable aux dimensions des orbitales atomiques et moléculaires². Lors de sa recombinaison, le paquet d'ondes électronique est donc sensible à la structure de l'orbitale avec laquelle il recombine. Ces informations sont encodées dans le moment dipolaire de recombinaison $\langle \Psi_0 | r | \Psi_c \rangle$ et transférées au rayonnement harmonique lors de son émission. L'analyse de l'émission harmonique rayonnée permet ainsi de sonder les structures des orbitales atomiques ou moléculaires impliquées dans le processus de génération. En 2004, [Itatani 04] ont pu alors reconstruire l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de la molécule de N_2 alignée au moyen de la spectroscopie harmonique, moyennant certaines hypothèses.

Depuis, ces informations structurales ont été étudiées de manière dynamique lors d'expériences basées sur des schémas pompe-sonde. Une première impulsion excite le milieu générateur (vibrationnellement, rotationnellement, électroniquement), la seconde impulsion, retardée, génère des harmoniques d'ordre élevé dans le milieu et sonde les dynamiques à

2. Par exemple, la longueur d'onde de de Broglie d'un électron se recombinant pour donner l'harmonique 31 du fondamental (à 800 nm) dans l'argon est de 2 Å, ce qui est comparable à l'extension de l'orbitale atomique (1,5 Å)

différents instants. Le rayonnement harmonique, sensible à la géométrie de la molécule, est alors modulé en amplitude et en phase au cours du délai pompe-sonde. En le mesurant, nous accédons à des informations structurales et dynamiques du milieu.

La puissance de la spectroscopie harmonique est qu'elle permet de résoudre des dynamiques moléculaires à la fois à l'échelle femtoseconde et attoseconde et ce, de manière cohérente. Les dynamiques des systèmes atomiques ou moléculaires sont sondées avec une résolution de l'ordre d'une vingtaine de femtosecondes, qui est typiquement la largeur à mi-hauteur de l'impulsion d'une harmonique. Comme les temps de recombinaison de chaque harmonique sont différents, d'une centaine d'attosecondes, chaque ordre harmonique sonde les dynamiques du système à différents instants.

Générations d'harmoniques dans des petits systèmes moléculaires

Nous avons vu jusqu'ici le mécanisme détaillé de la génération d'harmoniques d'ordre élevé dans les atomes. La génération d'harmoniques dans des molécules est un processus

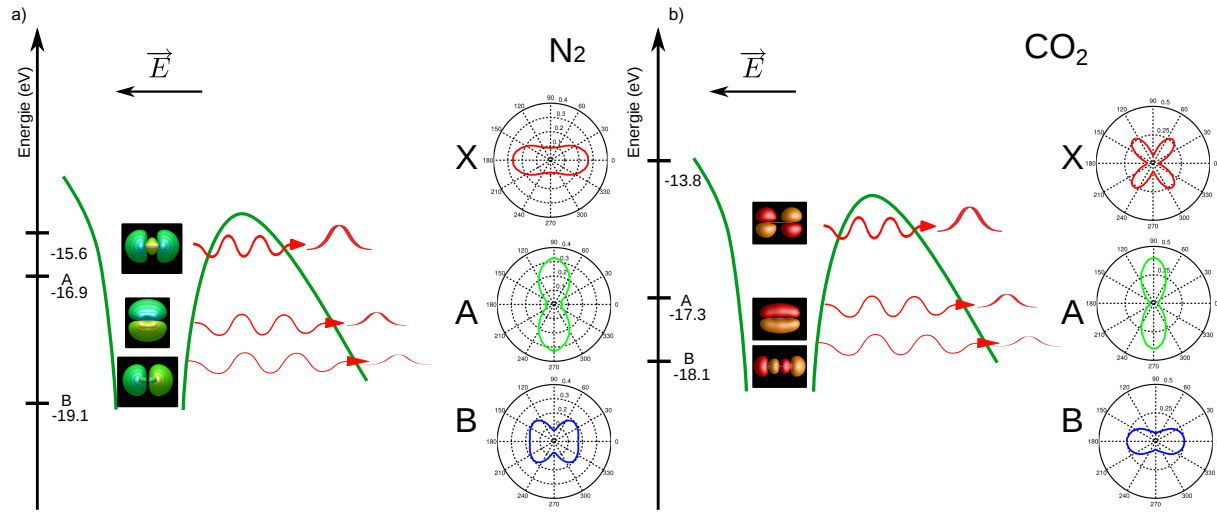


FIGURE 1.36 – Ionisation tunnel dans N_2 en a) et CO_2 en b). Plusieurs orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO-2, proches en énergie peuvent participer au processus de générations d'harmoniques. Les canaux d'ionisation associés sont appelés X pour le fondamental et A et B pour les deux premiers états cationiques excités. Sur la figure, est représentée les orbitales de Dyson et les probabilités d'ionisation calculées pour chacun des canaux d'ionisation en fonction de l'angle d'alignement de la molécule par rapport à l'axe de polarisation du champ générateur.

plus complexe à décrire. Pour le cas de molécules, le nombre de canaux d'ionisation impliqués dans le processus de génération peut être important. En effet, le canal d'ionisation du premier état excité et des canaux d'ionisation plus profonds sont proches en énergie ($\Delta I_p \approx 1,3$ eV pour N_2) et a priori peuvent participer au processus de génération d'harmoniques. Ce qui est très différents pour les atomes. Par exemple, pour l'argon, le canal d'ionisation fondamental a une énergie de 15,76 eV, le premier état excité ionique est à 27,63 eV et le suivant est à 40,74 eV.

Selon la théorie ADK [Ammosov 86], la probabilité d'ionisation tunnel décroît exponentiellement en puissance $3/2$ avec le potentiel d'ionisation. La probabilité d'ionisation

tunnel vers un état ionique donné k est :

$$P_k \approx \exp\left(-\frac{2(2I_p^k)^{3/2}}{3E}\right), \quad (1.41)$$

E est l'amplitude du champ électrique. Selon cette loi, la probabilité d'ionisation tunnel est donc maximale dans le processus de génération d'harmoniques pour le canal d'ionisation fondamental et plus les états ioniques sont excités, plus cette probabilité est faible. De plus, comme les canaux d'ionisation sont proches en énergie, le champ laser peut aussi coupler des canaux entre l'étape d'ionisation et de la recombinaison.

Une autre contribution à prendre en compte est la géométrie des orbitales de Dyson. Une orbitale moléculaire de Dyson est une orbitale à un électron correspondant au recouvrement entre la fonction d'onde à N électrons de la molécule neutre et à la fonction d'onde à $N-1$ électrons du cation. Elle représente en fait la fonction d'onde à partir de laquelle l'électron est ionisé et permet ainsi de calculer les éléments de matrice dipolaire d'ionisation ou de recombinaison entre cette orbitale et la fonction d'onde électronique du continuum. À chaque canal d'ionisation est associé une orbitale de Dyson. Les probabilités d'ionisation vont dépendre de l'orientation de la molécule par rapport à l'axe de polarisation du laser. Il semble donc que deux phénomènes soient en compétition lors de l'ionisation tunnel : l'un est l'énergie du potentiel d'ionisation, l'autre est la considération de la géométrie des molécules. L'un pouvant compenser l'autre. Enfin, comme la génération d'harmoniques est un processus cohérent, les contributions des différents canaux d'ionisation dans la génération sont alors sommés de manière cohérente, rendant l'identification des canaux d'ionisation difficile.

Par rapport à un milieu atomique, la réponse macroscopique d'un milieu moléculaire contient a priori les contributions des différentes molécules réparties de manière isotrope dans l'espace. Le signal détecté résulte alors de la moyenne de toutes ces orientations moléculaires. Pour briser l'isotropie du milieu et mesurer la réponse d'une orientation moléculaire donnée, une technique expérimentale qui a été très exploitée est d'utiliser une première impulsion dite pompe, qui aligne les molécules selon son axe de polarisation puis une seconde impulsion de génération d'harmoniques.

Ainsi, de nombreuses études de spectroscopie harmonique sur des systèmes moléculaires alignés ont été réalisés notamment sur N_2 [Jin 12] et CO_2 [Vozzi 05], tentant d'expliquer les diverses contributions sommées de manière cohérente dans le signal harmonique détecté. À travers deux exemples de molécules N_2 et CO_2 , nous mettrons en exergue les difficultés rencontrées pour interpréter le mécanisme de génération d'harmoniques dans des systèmes moléculaires. La figure 1.36 illustre le processus de génération d'harmoniques dans N_2 et CO_2 avec un champ polarisé horizontalement.

Pour ces deux molécules linéaires, nous avons représenté les orbitales de Dyson ainsi que la probabilité d'ionisation normalisée en fonction de l'angle moléculaire (l'axe $\theta = 0^\circ$ étant l'axe de la molécule, voir figure 1.36). Pour N_2 et CO_2 , trois canaux d'ionisation sont considérés : le fondamental appelé X, puis les deux premiers excités A et B. Il existe une corrélation entre les lobes des orbitales de Dyson et la probabilité d'ionisation. Lorsque les lobes sont "gros", la probabilité d'ionisation se retrouve être maximale suivant cette direction. En revanche, lorsque l'orbitale de Dyson présente des plans nodaux et qu'il y a plusieurs lobes de signes opposés suivant une direction donnée, ces lobes vont interférer de façon destructive et réduire ainsi l'efficacité d'ionisation.

Expérimentalement, nous avons mesuré le signal harmonique pour différents angles d'alignement moléculaire en gardant fixe l'axe de polarisation linéaire du champ générateur. L'objectif, ici, est de montrer à travers ces mesures de spectroscopie harmonique, de manière générale, quelles quantités nous sommes capables aujourd'hui d'extraire et l'interprétation que l'on peut en faire. La vanne utilisée est une vanne pulsée Even-Lavie, synchronisée sur les impulsions en sortie de la chaîne laser à 1kHz. Conçue pour créer des jets atomiques ou moléculaires supersoniques assez denses et collimatés, elle permet aussi d'obtenir à grande distance de la sortie du jet des températures rotationnelles inférieures à 10 K. Les molécules sont alignées par une impulsion pompe qui crée un paquet d'ondes rotationnelles. La phase harmonique est déterminée par interférométrie à deux sources avec une lame $0-\pi$ développée par Antoine Camper [Zerne 97], [Descamps 00], [Camper 14]. La technique expérimentale sera détaillée dans le chapitre 4. Ces expériences ont été réalisées au CELIA en collaboration avec Thierry Ruchon, Antoine Camper, Nan Lin.

Système diatomique N_2 Démarrons par le système diatomique N_2 . Théoriquement, le long de l'axe de la molécule, la probabilité d'ionisation est plus forte pour le canal ionique X. À 45° , la probabilité est maximale pour le canal B et perpendiculairement à l'axe de la molécule, la probabilité d'ionisation tunnel est la plus forte pour le canal A. Nous avons mesuré le signal harmonique généré en polarisation linéaire pour différents angles d'alignement moléculaire.

0° correspond au cas où les deux faisceaux (d'alignement et de génération) sont polarisés parallèlement entre eux, 90° correspond au cas les deux faisceaux sont polarisés orthogonalement.

Avec ces mesures, nous pouvons analyser indépendamment les trajectoires courtes et longues, en intégrant une zone du spectre sur l'axe pour les trajectoires courtes et hors axe pour les trajectoires longues et deux quantités qui sont l'intensité du signal harmonique et la phase du signal harmonique. Les harmoniques détectées sont les harmoniques des ordres 9 à 17.

Pour les trajectoires courtes des ordres 13 à 17, l'intensité harmonique est maximale lorsque la molécule est alignée suivant l'axe de polarisation du laser. Ce maximum de signal est robuste avec l'intensité laser. Il est très piqué pour l'harmonique 17. Les mesures de phases des harmoniques 15 et 17 montrent une phase constante en fonction de l'angle d'alignement moléculaire pour de faibles intensités. En revanche, à haute intensité, les modulations deviennent plus marquées : la phase des harmoniques 15 et 17 est maximale à 0° .

Interprétons ces résultats.

Une première hypothèse est de supposer qu'il s'agisse de la contribution de l'orbitale HOMO-1. En augmentant l'intensité laser, il se peut que la contribution de cette orbitale au signal harmonique soit plus importante.

Des calculs de section efficace différentielle de photoionisation ont été réalisés par [Jin 12] pour le canal X, lié à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO et pour le canal A dont l'orbitale moléculaire est la HOMO-1. La section efficace différentielle de photoionisation est souvent considérée pour la génération d'harmoniques car elle est proportionnelle à la probabilité de photorecombinaison (les deux mécanismes sont symétriques). Elle est montrée en fonction de l'angle d'alignement moléculaire et de l'énergie en figure 1.39. À 0° , le signal est nul pour le canal A. Il est donc très peu probable que ce second

Trajectoires courtes

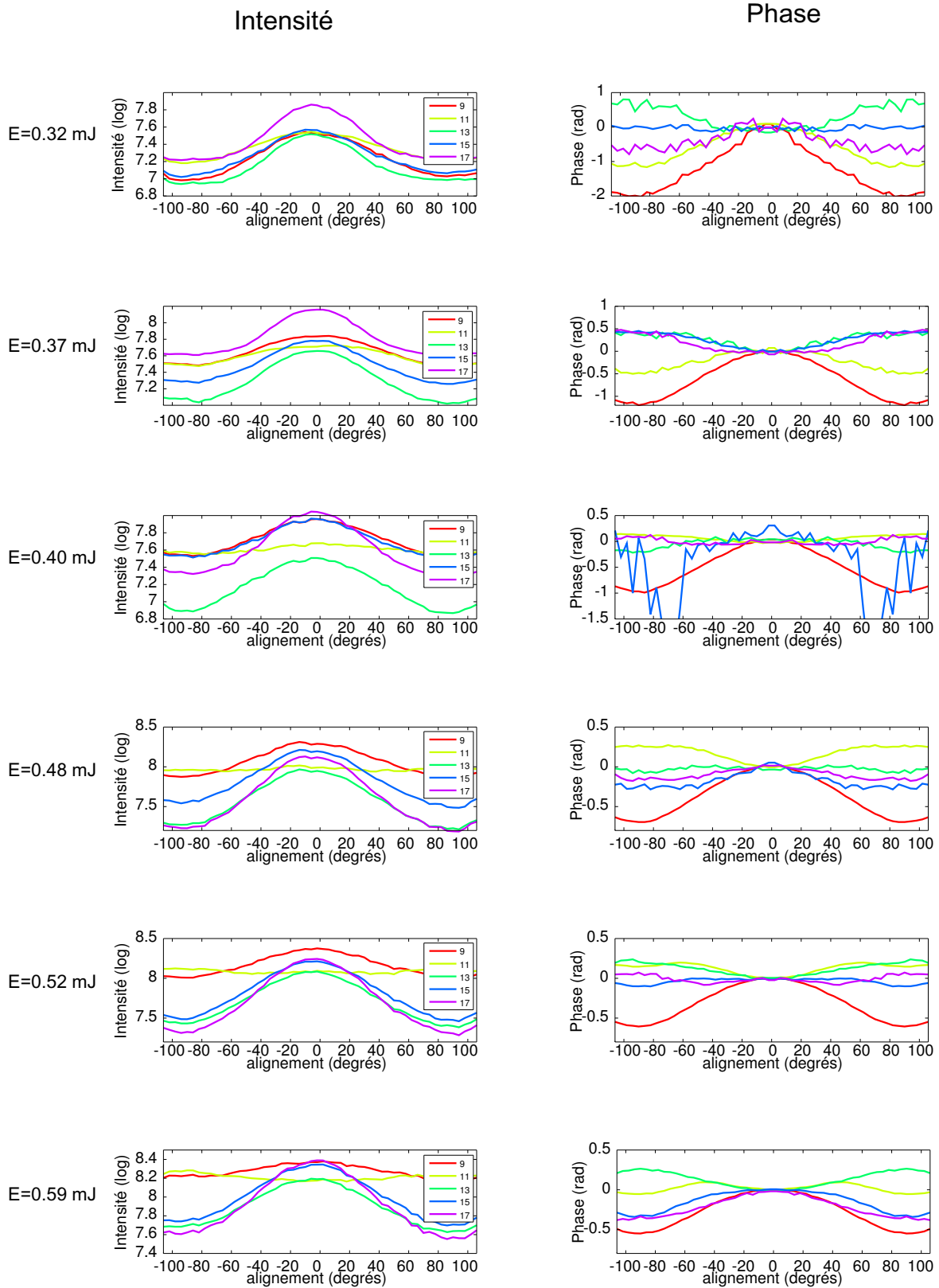


FIGURE 1.37 – Intensité et phase du signal harmonique dans N_2 des trajectoires courtes des harmoniques 9 à 17 en échelle logarithmique en fonction de l'énergie du champ générateur à 800 nm.

Trajectoires longues

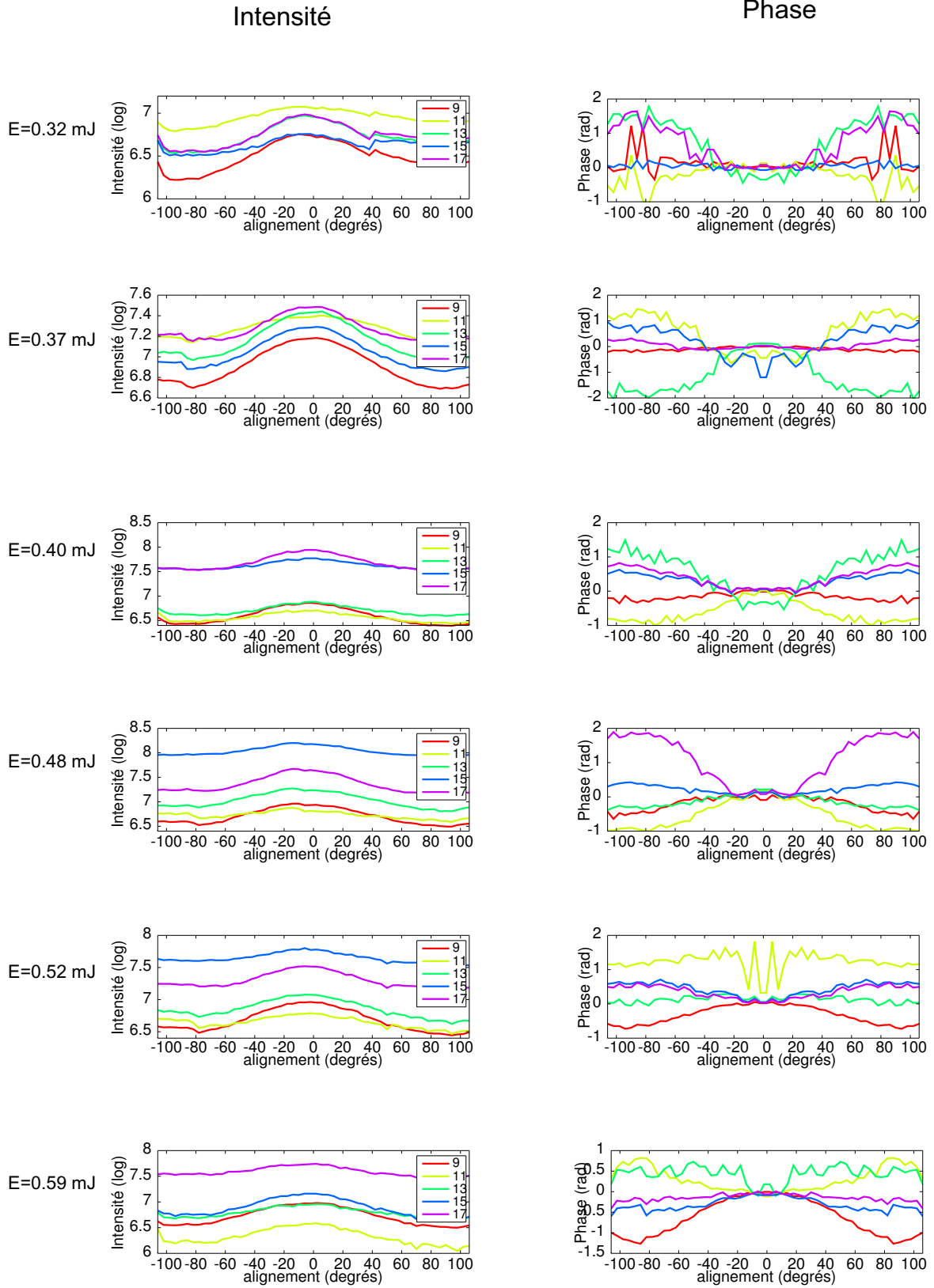


FIGURE 1.38 – Intensité et phase du signal harmonique dans N_2 des trajectoires longues des harmoniques 9 à 17 en échelle logarithmique fonction de l'énergie du champ générateur à 800 nm.

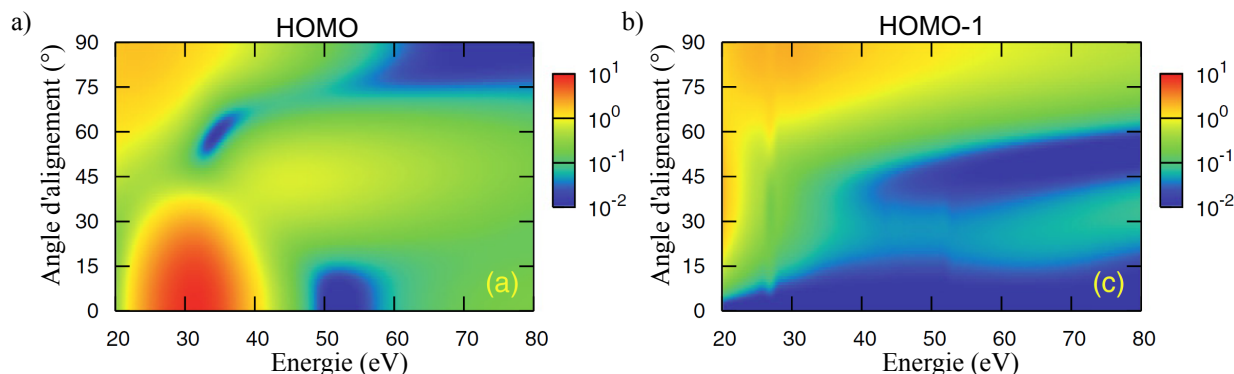


FIGURE 1.39 – Calculs de section efficace différentielle de photoionisation de a) l'orbitale la plus haute occupée HOMO et b) de la HOMO-1 en fonction de l'angle d'alignement moléculaire. Figure extraite de [Jin 12].

canal d'ionisation participe à la génération d'harmoniques pour cet angle d'alignement. Ces calculs ont aussi montré qu'entre 20 et 40 eV, il existait ce que l'on appelle une résonance de forme pour le canal d'ionisation X. Une résonance de forme désigne un niveau quasi-lié correspondant à un électron piégé par une barrière de potentiel de hauteur et de largeur finies. L'électron initialement localisé dans le puits lors de la photoexcitation peut ensuite traverser la barrière par effet tunnel. Dans N_2 , elle a pour effet d'augmenter fortement la section efficace différentielle de photoionisation à une énergie autour de 30 eV et pour des angles d'alignement proche de 0° . Ce phénomène peut se produire en génération d'harmoniques lors de la recombinaison de l'électron sur l'ion parent.

Des mesures, présentées dans la thèse de Hartmut Ruf [Ruf 12b], montrent que l'intensité du signal des harmoniques 19, 21 et 23 (énergies entre 29,45 eV et 35,65 eV) est maximale lorsque la molécule est alignée suivant l'axe de polarisation. Ces mesures à 800 nm sont une des premières preuves expérimentales de la manifestation de la résonance de forme présent dans le canal X de N_2 . Pour comparer avec nos résultats, il semble que nous observons le même phénomène. L'harmonique 17 a une énergie de 26,35 eV à 800 nm, énergie proche de la résonance de forme.

En conclusion, la génération d'harmoniques nous a permis d'observer une résonance de forme, lié à un canal d'ionisation spécifique en mesurant l'intensité du signal et la phase. Beaucoup d'autres résultats peuvent être extraits de ces courbes. Des études sont en cours, notamment pour interpréter les modulations de la phase harmonique en fonction de l'angle d'alignement.

Pour les trajectoires longues, nous remarquons que le signal est plus bruité. Les modulations de l'intensité harmonique semblent montrer un maximum à un angle d'alignement nul et ce comportement semble être robuste avec l'intensité laser. Nous pouvons voir cependant des modulations de la phase de certaines harmoniques en fonction de l'angle d'alignement moléculaire.

À travers ce premier exemple, nous voyons qu'il n'est pas si facile d'interpréter la réponse du signal harmonique pour une molécule diatomique comme N_2 . Regardons maintenant l'étude de la génération d'harmoniques dans une molécule triatomique CO_2 .

Système triatomique CO₂ En figure 1.40, nous avons représenté la phase et l'intensité harmonique. L'intensité harmonique est modulée en fonction de l'angle d'alignement moléculaire. Concentrons-nous sur les harmoniques de la coupure 21 et 23.

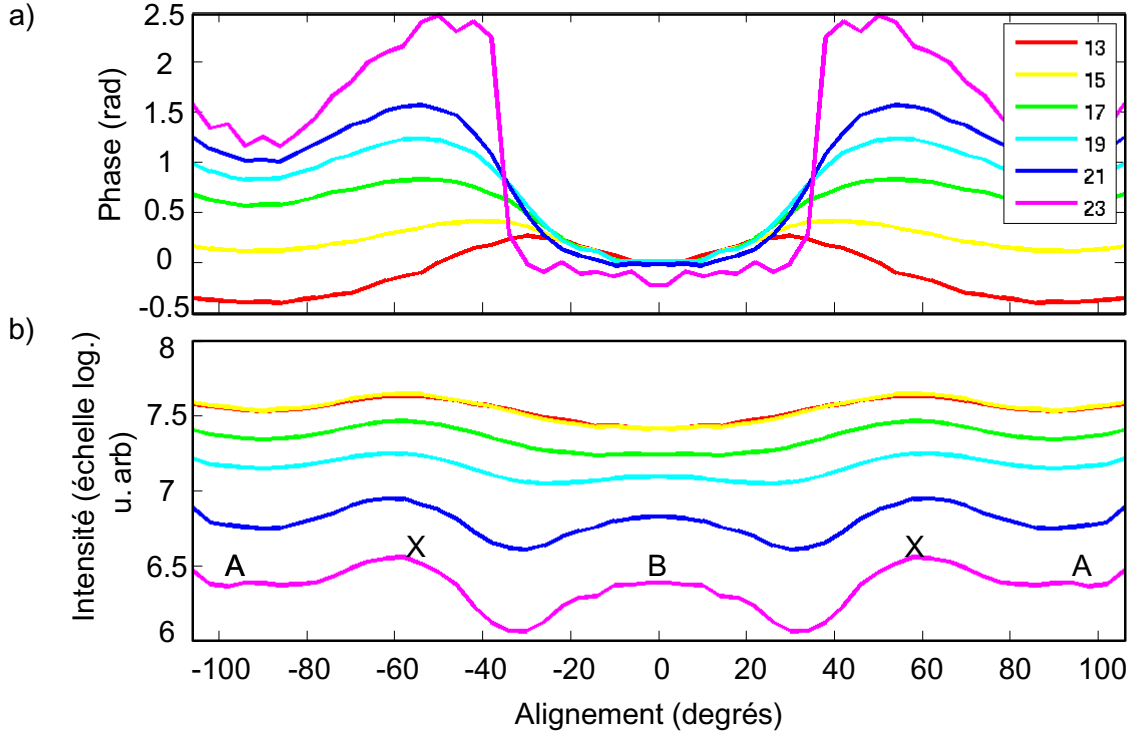


FIGURE 1.40 – Intensité et phase du signal harmonique dans CO₂ à 800 nm des trajectoires courtes en fonction de l'angle d'alignement de la molécule.

Des calculs, basés sur la méthode R-matrix, ont été réalisés par Olga Sminorva. 16 canaux dont des canaux croisés sont pris en compte et le signal harmonique est calculé.

Les modulations d'intensité observées en fonction de l'angle d'alignement moléculaire ont été attribuées à la participation de plusieurs canaux d'ionisation, le fondamental nommé X et les deux premiers canaux d'ionisation excités A et B, séparés en énergie de moins de 5 eV (voir figure 1.40). À 0°, le canal d'ionisation de l'état excité B contribue majoritairement au signal harmonique. Le canal d'ionisation fondamental X est dominant autour de 60°. Le canal A participe majoritairement pour des angles d'alignement de 90°.

En conclusion, les résultats théoriques et expérimentaux sont en accord et permettent de donner une interprétation des modulations harmoniques, signature de la contribution de différents canaux d'ionisation suivant l'alignement de la molécule par rapport à la polarisation du champ générateur.

Mais que pouvons-nous conclure sur les variations de phase harmoniques ? La question qui se pose alors est : quels termes contribuent à la phase harmonique ?

Le rayonnement harmonique prend en compte les différents canaux d'ionisation de génération qui peuvent alors interférer. La phase harmonique est alors pilotée par l'interférence de la phase de chaque canal d'ionisation.

Chaque canal d'ionisation impliqué dans le mécanisme de génération acquiert donc une phase dont les différentes contributions sont associées aux différentes étapes du mécanisme de génération d'harmoniques. Il y en a quatre :

- la phase acquise durant l'ionisation.
- la phase accumulée par les états électroniques j , d'énergie E_j de l'ion parent durant le temps passé τ dans le continuum par l'électron ($\phi_j = E_j\tau$).
- la phase correspondante à la dynamique de l'ion pendant la propagation.
- la phase des éléments de matrice de recombinaison.

On remarque que la phase harmonique mesurée varie avec l'angle d'alignement : la phase est plus grande pour des angles d'alignement proche de $45\text{-}60^\circ$, plus faible à 90° et encore plus faible à 0° . Ces variations semblent liées aux changements de canaux d'ionisation impliqués dans le mécanisme de génération d'harmoniques selon l'angle d'alignement moléculaire ($\phi \approx E_j\tau$). Comme l'énergie change de 4,3 eV entre le canal X et B, la phase accumulée par l'électron durant son excursion dans le continuum change. De plus, on remarque que les amplitudes des modulations sont plus grandes pour des ordres harmoniques élevés pour les trajectoires courtes car le temps passé dans le continuum augmente avec l'ordre harmonique.

Avec les calculs R-matrix, la phase harmonique a aussi été calculée et il est montré que les modulations de phase que nous observons révèlent ces variations mais pas seulement. Il est montré que la phase d'ionisation contribue de façon non négligeable à ces variations de phases observées. Nos mesures, couplées à ces travaux théoriques permettent alors de mettre en avant le rôle de chacune des phases dénombrées ci-dessus et de les mesurer. Actuellement, des calculs sont en cours pour comprendre notamment les modulations de signaux harmoniques issus des trajectoires longues (que nous n'avons pas présenté ici).

1.5.3 Conclusion

À travers ces deux exemples, nous avons montré quelques caractéristiques de la génération d'harmoniques dans des systèmes moléculaires. Ils illustrent bien la difficulté à interpréter les résultats. Aujourd'hui, les expériences de spectroscopie harmonique sont réalisées sur des systèmes moléculaires de plus en plus complexes. D'une part, il y a donc une réelle nécessité de développer et mettre en place des techniques expérimentales de plus en plus élaborées afin de mesurer un grand nombre de quantités. Nous en discuterons dans le chapitre 4 et nous verrons que pour extraire la phase harmonique, cela demande des techniques expérimentales particulières. D'autre part, avoir accès à un grand nombre d'observables aide bien évidemment à l'interprétation des résultats et sert de supports aux calculs théoriques de génération d'harmoniques, bien souvent difficiles pour ce type de systèmes.

La figure 1.41 tente de résumer les phénomènes rencontrés dans des systèmes moléculaires et de montrer comment ils vont se manifester durant la génération d'harmoniques.

- Lors de l'ionisation tunnel, plusieurs canaux d'ionisation proche en énergie peuvent participer à la génération d'harmoniques. Les temps d'ionisation sont différents d'une harmonique à l'autre et d'une trajectoire courte et longue.
- Lors de la propagation de l'électron dans le continuum, la trajectoire électronique dans le continuum change avec l'ordre harmonique et le type de trajectoires. L'excursion est fortement dictée par le champ laser. La phase accumulée par l'électron durant

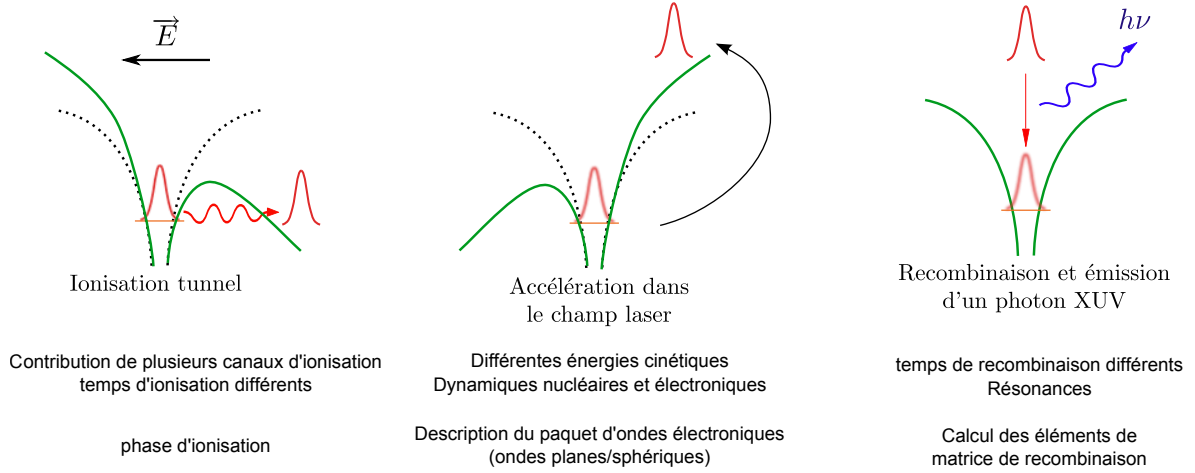


FIGURE 1.41 – Modèle en trois étapes pour la génération d’harmoniques dans les molécules.

la durée τ de son excursion est liée à l’état ionique dont il est issu par $\phi = I_p \tau$. Durant cette étape, il peut y avoir des interférences entre canaux d’ionisation proche en énergie et des dynamiques électroniques peuvent être initiées.

De plus, le processus d’ionisation tunnel peut avoir créé un paquet d’ondes ionique excité, qui évolue alors durant la propagation de l’électron. En conséquence, des dynamiques nucléaires peuvent être aussi observées.

- Avant la recombinaison, des phénomènes de résonance peuvent intervenir dans le processus de génération d’harmoniques. Des transitions entre états se produisent avant que l’électron ne recombiner sur la molécule parent, ce qui affecte le mécanisme. [Strelkov 10] a proposé un modèle en quatre étapes pour expliquer ce mécanisme de génération.

Lorsque l’électron recombine sur la molécule parent, un photon XUV est émis, sensible à la nature et la structure spatiale de l’orbitale sur laquelle il recombine.

Aujourd’hui, ce domaine de spectroscopie harmonique s’est développé. Il a permis de révéler des dynamiques picosecondes rotationnelles comme dans N_2 [Jin 12], O_2 [Levesque 07] CO_2 [Vozzi 05] mais aussi vibrationnelles pour N_2O_4 [Li 08] et SF_6 [Wagner 06] à l’échelle de la femtoseconde. Des dynamiques de dissociation de Br_2 [Wörner 10b], CH_3I et CF_3I [Tehlar 13] mais aussi des dynamiques de relaxations électroniques à travers une intersection conique dans le système moléculaire de NO_2 ont été observées [Ruf 12a]. À l’échelle attoseconde, des dynamiques nucléaires et électroniques ont été révélés en étudiant la dynamique entre les instants d’ionisation et de recombinaison de chaque harmonique.

Pour corréler ces travaux à des modélisations théoriques de dynamiques et de génération d’harmoniques, différentes techniques ont été développées. Plus le système moléculaire est gros, plus il est difficile de reproduire et de modéliser avec exactitude les mécanismes mis en jeu. Cela se fait mais au prix d’approximations.

C’est dans ce contexte-ci, que nous avons utilisé la spectroscopie harmonique pour résoudre des dynamiques électroniques, rotationnelles ou encore vibrationnelles dans des systèmes polyatomiques, plus gros que N_2 ou CO_2 . La caractérisation la plus complète que

nous pouvons donner de la génération d'harmoniques comme son spectre, sa polarisation, la direction d'émission, l'intensité et la phase de l'émission, aide à l'interprétation des dynamiques initiées. Pour caractériser au mieux ce rayonnement, il est nécessaire de mettre en oeuvre diverses techniques expérimentales et d'analyses utiles à l'interprétation des dynamiques moléculaires.

Nous verrons dans le prochain chapitre une application de la spectroscopie harmonique ; nous étudierons la dynamique vibrationnelle de molécules polyatomiques de N_2O_4 où nous avons dû coupler à la fois des techniques expérimentales élaborées, des analyses approfondies et des simulations pour interpréter et résoudre ces dynamiques.

CHAPITRE 2

DYNAMIQUE VIBRATIONNELLE DE N_2O_4 SONDÉE À L'AIDE DE LA GÉNÉRATION D'HARMONIQUES À DEUX COULEURS

Dans ce chapitre, nous étudierons la dynamique vibrationnelle du peroxyde d'azote (N_2O_4) sondée par génération d'harmoniques d'ordre élevé à deux couleurs.

Des précédentes études, basées sur des expériences pompe-sonde, où une première impulsion pompe excite le milieu moléculaire en créant un paquet d'ondes vibrationnelles et une seconde retardée, sonde le système en générant des harmoniques d'ordre élevé ont déjà été réalisées. Elles montrent que le signal harmonique est fortement modulé lorsque la molécule est en train de vibrer. Ces travaux font partie des premières expériences de spectroscopie harmonique réalisées sur des systèmes moléculaires polyatomiques [Li 08]. L'origine des modulations temporelles du signal harmonique (de l'ordre de 20 %) a suscité l'intérêt d'un grand nombre d'équipes qui ont alors orienté leurs travaux sur cette problématique. Aujourd'hui, des questions sont en suspens : Existe-il plusieurs canaux d'ionisation participant au mécanisme de génération d'harmoniques comme cela peut être le cas pour des systèmes moléculaires ? Quelle est (ou sont) l' (ou les) étape(s) essentiellement responsable(s) des modulations temporelles du signal ? Quel peut être l'effet de l'impulsion sonde, de forte intensité sur la dynamique vibrationnelle initiée ? En fait, ces questions assez générales vont systématiquement se poser lors d'études de dynamique moléculaire par spectroscopie harmonique.

Pour tenter d'y répondre, nous avons utilisé différentes approches. Le plan de ce chapitre sera organisé comme suit :

Dans un premier temps, nous ferons un état de l'art des différents travaux réalisés sur la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 . Puis, nous décrirons le mécanisme d'interaction entre l'impulsion pompe et la molécule de N_2O_4 , appelé diffusion Raman Stimulée impulsionnelle. Ce processus gouverne les excitations vibrationnelles dès lors que la durée des impulsions lasers est plus courtes que la (les) période(s) de vibration de la molécule. Nous le rencontrerons plusieurs fois dans ce manuscrit. Ensuite, nous montrerons les résultats obtenus par une expérience de génération d'harmoniques à deux couleurs. L'impulsion sonde est alors composée d'un champ fondamental à 800 nm et d'un champ perturbatif à 400 nm polarisé orthogonalement entre eux. Cette technique expérimentale permet de séparer l'étape d'ionisation de la recombinaison. La manipulation de la trajectoire électronique se fait en changeant le poids relatif du champ de seconde harmonique et permet d'être fortement sensible aux structures des orbitales et de les identifier. D'autre part, ce travail montre

aussi les résultats de simulations basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Ces simulations permettent de résoudre la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 lors de l'interaction du système avec une (pompe) ou deux (pompe+sonde) impulsions lasers. Nous mettons ainsi en évidence l'influence de l'impulsion sonde, de haute intensité ($10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$) sur la dynamique initiée, problème inhérent à la spectroscopie harmonique. Expérimentalement, nous résolvons cet effet par une technique d'analyse nouvelle que nous avons appelé SEDF (Spectroscopie Encodée dans la Dérivée de Fréquence). Enfin, d'autres simulations montreront le rôle de la dynamique de l'ion créé lors de la génération d'harmoniques et son influence sur la dynamique sondée.

2.1 État de l'art

L'excitation des molécules de N_2O_4 par la Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle a déjà été utilisée dans les années 2000 en spectroscopie conventionnelle [Pastirk 01]. Il s'agit d'une étude par la technique de mélange à quatre ondes résolue en temps à l'échelle femtoseconde. Le dispositif expérimental est montré en figure 2.1 et détaillé dans la légende. La température du milieu moléculaire est contrôlée de façon à déplacer l'équilibre thermodynamique qui existe entre NO_2 et son dimère N_2O_4 . À 294 K, 80 % de la proportion de molécules dans le milieu sont des dimères (avec une pression en amont de plus de 1,015 bar). Les résultats obtenus sont montrés en figure c) et le signal intégré spectralement en échelle logarithmique est montré en figure 2.1 d).

Les modulations temporelles sont identifiées comme le mode Raman actif ν_3 de l'état fondamental $^1\text{A}_g$ de la molécule de N_2O_4 dont la période moyenne mesurée est de $133\text{ fs} \pm 1\text{ fs}$.

Le signal observé présente de grandes amplitudes d'oscillations ce qui semble montrer que l'émission harmonique est très sensible à l'excitation de N_2O_4 par Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle. Ce système moléculaire est alors un cas d'étude idéal en spectroscopie harmonique. En effet, de nombreuses difficultés d'interprétations persistent pour ce type de spectroscopie hautement non linéaire, dues à la complexité du processus de génération lui-même. La sensibilité des harmoniques aux dynamiques moléculaires peut provenir de différentes sources comme :

- de l'ionisation tunnel où I_p , le potentiel d'ionisation change avec la distance internucléaire.
- d'un passage d'un état électronique à un autre : ioniques ou neutres au cours de la dynamique.
- d'un changement de structures des orbitales moléculaires lors de la modification de l'élongation de la molécule.

Le système moléculaire N_2O_4 , molécule polyatomique plane est en quelque sorte emblématique de ces difficultés. Dans la suite, nous détaillerons les différents travaux majeurs réalisés jusqu'à présent sur la dynamique de N_2O_4 en spectroscopie harmonique et poserons la problématique à laquelle nous avons été confrontés.

En 2008, la première expérience de spectroscopie harmonique a été réalisée sur l'étude de la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 [Li 08]. Selon un dispositif pompe-sonde, l'impulsion pompe excite vibrationnellement le système par diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle et l'impulsion sonde génère des harmoniques d'ordre élevé. Au cours du temps, les signaux

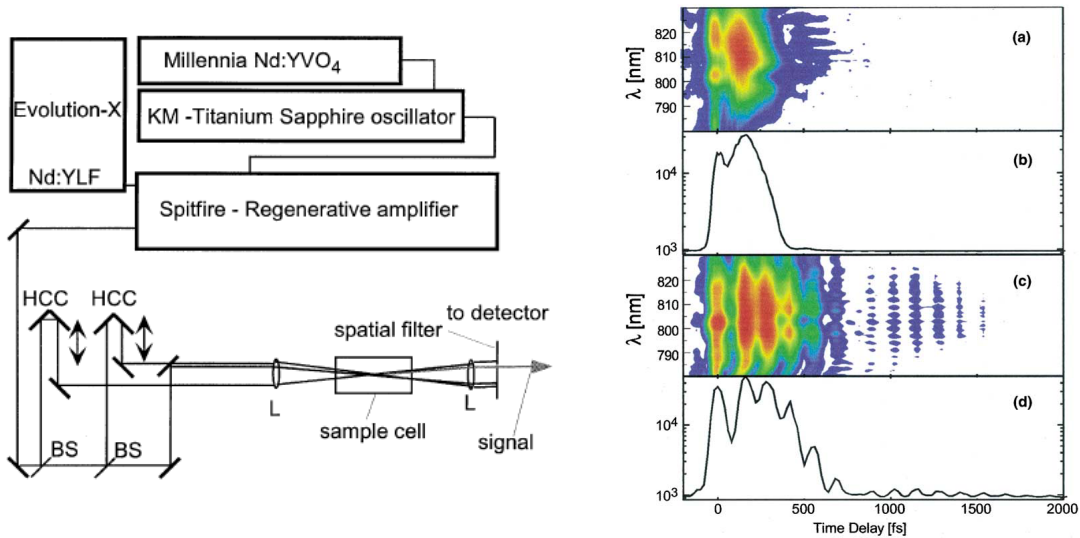


FIGURE 2.1 – Spectroscopie vibrationnelle de N_2O_4 par mélange à quatre ondes. À gauche, le dispositif expérimental. Trois impulsions lasers, de largeur à mi-hauteur 50 fs et d'énergie $60 \mu\text{J}$ (avant leur séparation) sont focalisées par une lentille de 50 cm dans une cellule de quartz. Deux des impulsions sont superposées spatialement et temporellement. La troisième est retardée dans le temps. Le pas de temps choisi est de 10 fs. Le signal produit en sortie du milieu d'interaction est alors filtré spatialement, puis refocalisé et dispersé par le réseau du spectromètre et enfin enregistré avec une caméra CCD refroidie. À droite, en a) signal de NO_2 résolu spectralement, obtenu à une température de la cellule de 363 K. en b) intégré spectralement, en échelle logarithmique. c) Signal de N_2O_4 résolu spectralement à 294 K et intégré spectralement en d) (échelle logarithmique). Figure extraite de [Pastirk 01].

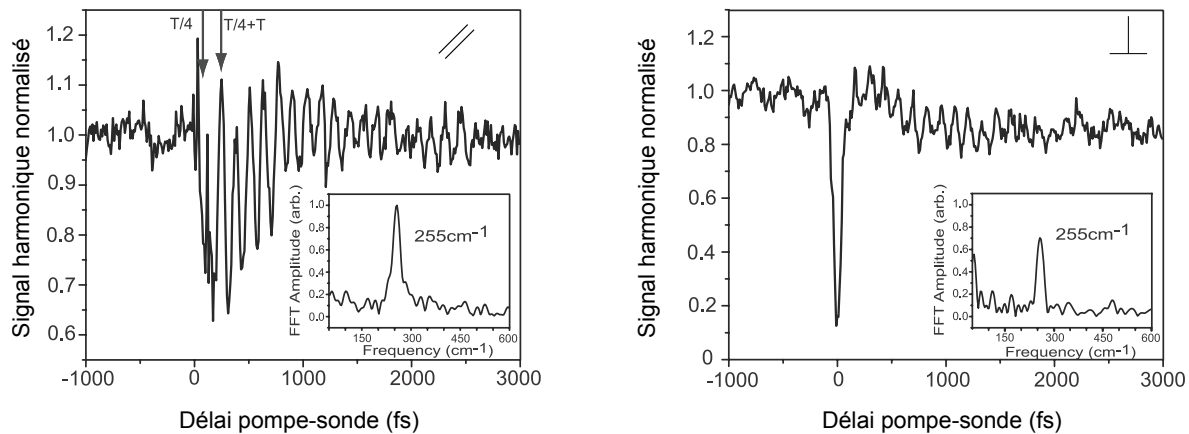


FIGURE 2.2 – Étude expérimentale réalisée au JILA-Boulder. Signal de l'harmonique 17 en fonction du délai pompe-sonde. a) les polarisations pompe et sonde sont parallèles. b) les polarisations pompe et sonde sont perpendiculaires. Figure extraite de [Li 08]

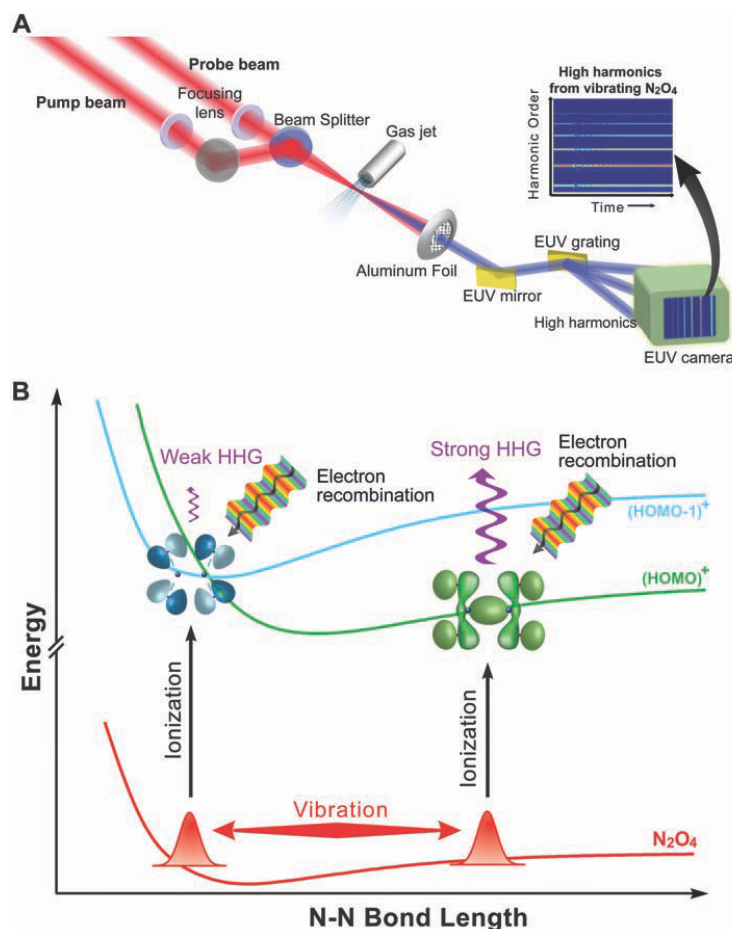


FIGURE 2.3 – a) Le dispositif expérimental de l'étude du JILA-Boulder : un schéma pompe-sonde. Le filtre aluminium ne transmet que le rayonnement harmonique. Un réseau XUV sépare spectralement et spatialement les différentes harmoniques générées. b) Interprétation des modulations temporelles dans le signal harmonique. Elles sont attribuées à un changement d'états ioniques suivant la distance internucléaire N-N qui favorisent ou ne favorisent pas l'émission harmonique. Figure extraite de [Li 08]

harmoniques sont modulés avec un fort contraste de l'ordre de 20% pour les harmoniques basses (harmonique 15 et 17) (figure (2.2)). Nous remarquons que les amplitudes de modulations sont plus fortes lorsque les deux impulsions sont polarisées parallèlement entre elle que perpendiculairement (figure (2.2) a) et b)). La transformée de Fourier discrète de chaque signal harmonique présente un seul pic à 255 cm^{-1} , attribué au mode ν_3 Raman. La forte sensibilité du signal harmonique à ces dynamiques vibrationnelles a alors suscité un vif intérêt dans la communauté et plusieurs travaux théoriques ont alors été effectués.

Li et ses collaborateurs a donné une première interprétation illustrée en figure 2.3, elle présente les courbes de potentiel de l'état électronique fondamental de l'espèce neutre et des deux premiers états électroniques de l'espèce ionique de N_2O_4 qui se croisent en fonction de la distance internucléaire N-N. À grande distance internucléaire, la molécule est étirée. L'ionisation tunnel, première étape du processus de génération d'harmoniques se produit à partir de l'état fondamental A_g de l'ion, ici état le plus faible en énergie. Le dipôle

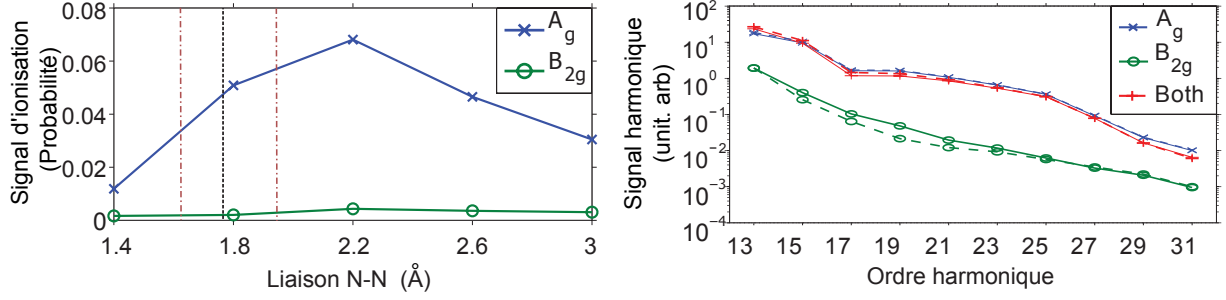


FIGURE 2.4 – a) Probabilité d'ionisation pour le canal A_g et B_{2g} en fonction de la distance N-N. b) Signal harmonique pour les deux canaux d'ionisation en fonction de l'ordre harmonique. Figure extraite de [Spanner 12]

de recombinaison calculé est grand. L'émission harmonique est favorisée. À un délai plus tard, l'élongation de la molécule change : la molécule est compressée. Lors de la génération d'harmoniques, un second état électronique ionique B_{2g} (plus faible en énergie à cette distance-ci) est peuplé. Pour cet état, le module au carré du dipôle de recombinaison est plus faible. L'émission harmonique est alors supprimée. Selon [Li 08], c'est la participation alternée de ces deux états ioniques au cours de la vibration de la molécule qui est responsable de ces modulations. La géométrie de la molécule va imposer plutôt tel ou tel état ionique, dont les dipôles de recombinaison est fort à grande distance internucléaire pour le canal A_g et faible à courte distance internucléaire N-N pour le canal B_{2g} . Les calculs du taux d'ionisation en fonction de la longueur de liaison montrent que deux canaux d'ionisation participent durant l'ionisation tunnel et mènerait à de forts changements dans le moment dipolaire de recombinaison de l'électron.

M. Spanner et co-auteurs [Spanner 12] ont ensuite effectué une simulation numérique plus précise de l'ionisation en champ fort des molécules de N_2O_4 qui montre une forte dépendance en fonction de la distance N-N. Ils montrent qu'un seul état ionique : A_g est favorisé quelle que soit la distance internucléaire (cf figure 2.4). C'est en contradiction avec les premières prédictions faites par [Li 08]. Des spectres expérimentaux de photoélectrons et d'ions enregistrés au cours du délai pompe-sonde présentent de fortes modulations (de l'ordre de 30%) et oscillent avec une période de 130 fs. Ils sont en assez bon accord avec les prévisions théoriques. En conclusion, les modulations harmoniques sont attribuées à celles de la probabilité d'ionisation provenant d'un seul canal d'ionisation. (cf figure 2.4).

Plus tard, [Le 12] a donné une description complète des signaux harmoniques. Il prend en compte le taux d'ionisation d'un seul canal A_g en fonction de la dynamique selon la distance R_{NN} (cf figure 2.5a)). Il calcule les dipôles de recombinaison pour différentes harmoniques qui sont modulés en fonction de R_{NN} (cf figure 2.5b)). Enfin, il représente les signaux harmoniques en fonction du délai pompe-sonde (cf figure 2.6). Il obtient un accord correct avec les résultats expérimentaux : à un délai pompe-sonde où la molécule est étirée, le signal harmonique est maximisé et il est minimisé pour un délai où la molécule est comprimée.

De plus, cette dernière étude montre que l'impulsion sonde, nécessairement de haute intensité puisqu'il s'agit de l'impulsion de génération d'harmoniques, induit elle aussi une excitation vibrationnelle sur le système. Les calculs simulent l'interaction ISRS (Diffusion

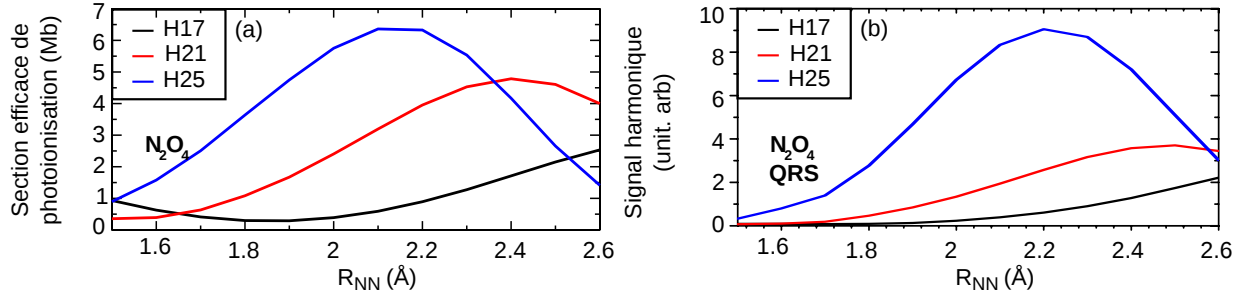


FIGURE 2.5 – a) Section efficace de photoionisation de N_2O_4 calculée en fonction de la distance inter-nucléaire. b) Calcul du signal harmonique en fonction de la distance internucléaire. Figure extraite de [Le 12].

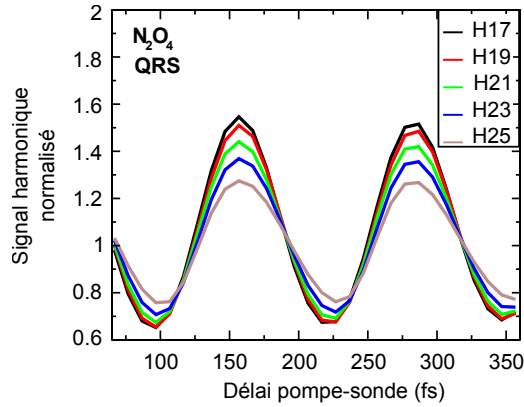


FIGURE 2.6 – Calcul des signaux harmoniques normalisés en fonction du délai pompe-sonde pour différentes harmoniques. Figure extraite de [Le 12].

Raman Stimulée Impulsionnelle) du système avec une seconde impulsion d'intensité comparable à celle requise pour la génération d'harmoniques ($10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$), la dynamique moléculaire induite par cette impulsion sonde modifie de façon importante la dynamique initiée au préalable par l'impulsion pompe seule. Cette observation est extrêmement importante puisqu'elle soulève un des problèmes majeurs de la spectroscopie harmonique : comment est-il possible de sonder des dynamiques moléculaires (vibrationnelles, rotationnelles) avec des impulsions de plus haute intensité que l'impulsion pompe, qui inévitablement perturbe la dynamique initiée ? Théoriquement, l'effet de l'impulsion harmonique sur cette dynamique est évalué. Maintenant, l'objectif est d'identifier de manière expérimentale l'influence de l'impulsion de génération.

Ces différents travaux de recherche illustrent la complexité de l'interprétation des résultats obtenus par la spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé. C'est dans ce cadre là que nous avons entamé notre campagne d'expériences en ayant pour objectif d'identifier les différentes sources susceptibles d'être responsable de la sensibilité spectroscopique des harmoniques. Pour cela, nous avons mis en place une technique expérimentale de génération d'harmoniques à deux couleurs permettant de découpler l'étape d'ionisation de celle

de la recombinaison. L'impulsion sonde est alors composée d'un champ fondamental à 800 nm et d'un champ perturbatif à 400 nm polarisés orthogonalement entre eux. Le spectre harmonique généré est composé alors d'harmoniques paires et impaires. Dans un premier temps, nous décrirons le dispositif expérimental puis nous nous intéresserons aux signaux des harmoniques impaires seulement. À l'aide de simulations, nous tenterons d'interpréter les modulations temporelles des signaux harmoniques :

- D'abord, en simulant l'interaction entre l'impulsion pompe et la molécule.
- Ensuite, en rajoutant l'effet de l'impulsion sonde sur la dynamique initiée, comme [Le 12].
- Enfin, nous montrerons une technique d'analyse permettant d'observer et quantifier l'effet de l'impulsion de génération sur les signaux harmoniques expérimentaux.

Dans une seconde partie, nous analyserons les signaux des harmoniques paires et impaires et nous conclurons sur l'origine de ces modulations. À la fin de ce chapitre, nous verrons qu'il reste des questions en suspens et nous aborderons l'influence de la dynamique de l'ion au moyen de simulations sur les dynamiques observées.

2.2 Excitation du système : Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle

Tous les schémas d'expériences pompe-sonde, sont structurés de la même manière : deux impulsions interagissent avec le système, l'une est l'impulsion excitatrice, la seconde retardée est l'impulsion sonde. Dans de nombreuses études de résolution de dynamiques vibrationnelles par spectroscopie harmonique, basées sur ces schémas, l'impulsion pompe excite le milieu par ISRS pour Impulsive Stimulated Raman Scattering. Ce mécanisme d'excitation, apparu avec l'utilisation de lasers femtosecondes est celui que nous rencontrons lorsque nous parlerons de dynamiques vibrationnelles (dans ce manuscrit). Dans cette section, nous le décrivons afin de comprendre quel est le mécanisme d'interaction entre l'impulsion pompe et la molécule de N_2O_4 .

2.2.1 Effet Raman conventionnel

La diffusion Raman est la diffusion inélastique d'un photon par un milieu. Il existe un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. La lumière diffusée est modulée par les mouvements internes de la molécule et il se produit un échange d'énergie vibrationnelle ou rotationnelle. On parle alors de diffusion inélastique. La lumière diffusée voit sa fréquence changée. Il existe deux possibilités :

- décalage Stokes : la lumière a une fréquence moins élevée de Ω_ν soit $\omega_L - \Omega_\nu$ ce qui correspond à la création d'un phonon.
- décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu. Sa fréquence est $\omega_L + \Omega_\nu$.

Ces deux raies sont appelées les raies Raman. Notons que le phénomène de diffusion élastique existe. C'est la diffusion Rayleigh. Aucun échange d'énergie ne se fait, la lumière diffusée a la même fréquence que la lumière incidente : ω_L . La figure 2.7 représente ces différents cas.

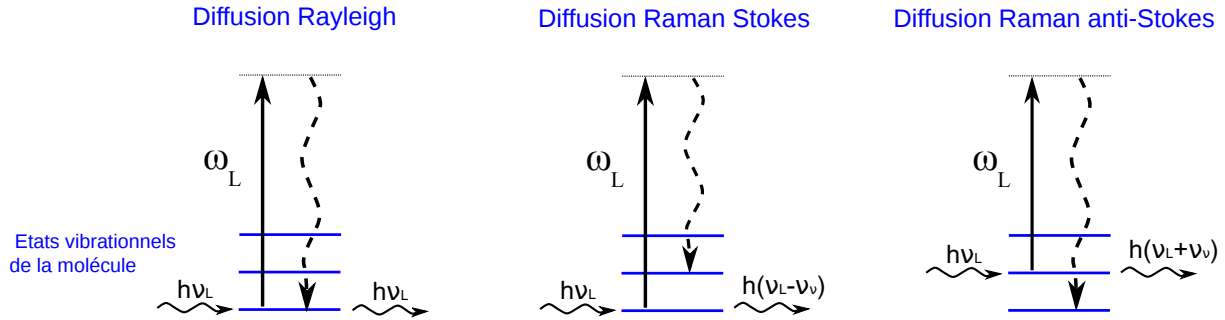


FIGURE 2.7 – Interaction laser-matière : Diffusion élastique et inélastique. Notons qu'il s'agit de l'effet Raman Spontané. Une seule impulsion laser est nécessaire de fréquence ω_L . Elle excite le système en un état excité virtuel. Le système se relaxe. La lumière diffusée voit alors sa fréquence changée de Ω_ν : période vibrationnelle de la molécule.

Différents types d'effets Raman existent. On développera seulement le cas utilisé lors des expériences : la Diffusion Raman Stimulée impulsionnelle. On la comparera à la diffusion Raman Stimulée. Ces deux effets sont des phénomènes non linéaires, apparaissant pour des champs lasers intenses contrairement au cas de l'effet Raman conventionnel, décrit plus haut, dit linéaire.

2.2.2 Diffusion Raman stimulée et diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle

Traditionnellement, la diffusion Raman Stimulée (en anglais est utilisé l'acronyme SRS pour Stimulated Raman Scattering) est décrite comme une interaction de la matière avec deux champs électromagnétiques de fréquences : ν_L pour l'impulsion pompe et ν_S pour l'impulsion sonde. La sensibilité aux énergies vibrationnelles de la molécule vient de la différence de fréquence entre les deux impulsions. Pour des durées d'impulsions lasers picoseconde à nanoseconde (fig.2.8), la largeur spectrale d'une seule impulsion (pompe ou sonde) $\Delta\nu$ permet au mieux le recouvrement d'un seul état vibrationnel. Le mélange à deux ondes entre ces deux fréquences discrètes permet la conversion de photons de fréquence ν_L en photons ν_S . La différence d'énergie entre les deux photons correspond alors à un phonon optique du milieu. C'est la diffusion Raman Stimulée.

L'apparition et le développement des lasers femtosecondes a amené à s'interroger sur un tel processus pour des impulsions plus courtes (fs) que la période vibrationnelle : Ω_ν , soit $\tau_L < \frac{2\pi}{\Omega_\nu}$. La largeur spectrale d'une impulsion de durée femtoseconde est telle (cf fig 2.8) que plusieurs niveaux vibrationnels sont spectralement recouverts. Dans ce cas, une seule impulsion courte est nécessaire pour le processus SRS, jouant à la fois le rôle d'impulsion pompe et sonde. Ce phénomène est appelé ISRS en anglais pour Impulsive

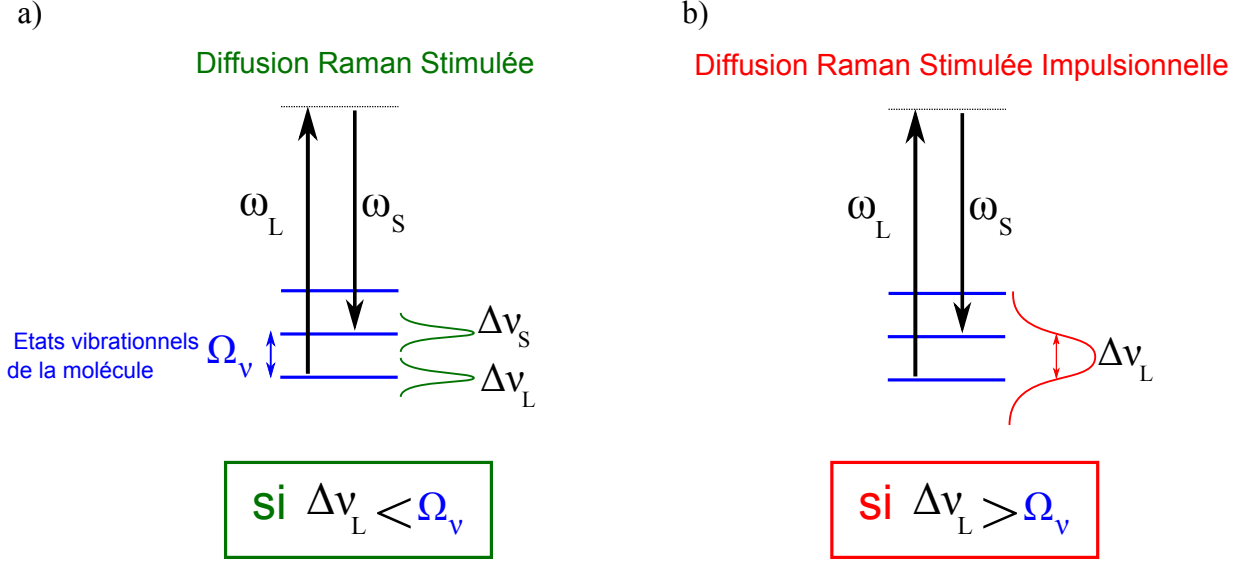


FIGURE 2.8 – Diagramme schématique du processus Raman Stimulé : a) pour une longue excitation (ns-ps) b) pour une impulsion brève (fs)

Stimulated Raman Scattering [Dhar 94].

Grâce à ce processus, il est possible de créer un paquet d'ondes vibrationnelles cohérent où plusieurs niveaux vibrationnels sont peuplés sous l'effet de cette impulsion. Plus l'intensité de l'impulsion sera élevée, plus le processus sera efficace. Ce mécanisme d'excitation peut se produire de manière non résonante ou avec une longueur d'onde d'excitation résonante permettant ainsi d'accéder à des états électroniquement excités. Si la longueur d'onde d'excitation est proche d'une résonance d'absorption électronique, alors un mouvement vibrationnel cohérent peut être initié dans l'état électronique excité en plus de celui de l'état fondamental. Pour l'étude de N_2O_4 , nous pouvons écarter ce cas, le premier état excité (9,5 eV) n'est pas accessible par un unique photon (1,55 eV).

Effet de l'impulsion pompe

À l'aide d'un modèle classique, nous pouvons décrire le mouvement vibrationnel de la molécule induit par le champ laser [Yan 85] en appliquant le principe fondamental de la dynamique. Lors de l'interaction Raman, l'impulsion pompe excite de manière cohérente des modes vibrationnels de la molécule (cf figure 2.8). Chaque mode de vibration peut être assimilé à un oscillateur harmonique de fréquence propre Ω_v et de coefficient d'amortissement γ . L'évolution temporelle de $Q(t)$, la coordonnée vibrationnelle du mode ou encore la variation de la distance entre les deux atomes peut être obtenue en résolvant l'équation 2.1.

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial t^2} + 2\gamma \frac{\partial Q}{\partial t} + \Omega_v^2 Q = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) E_L E_L^* \quad (2.1)$$

N₀ représente le nombre d'oscillateurs harmoniques, μ la masse réduite de l'oscillateur et n l'indice de réfraction. Cette première équation décrit le comportement d'un oscillateur harmonique amorti soumis à une force extérieure due au champ électromagnétique \mathbf{E}_L (le terme de droite correspond au gradient de l'énergie de polarisation $-\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_L$). D'un point de vue macroscopique, l'interaction du champ électrique laser avec le milieu modifie le nuage électronique et s'accompagne de déplacements de charges dans la molécule.

La polarisation du milieu change et α le tenseur de polarisabilité peut s'exprimer en première approximation en développement de Taylor :

$$\alpha(Q) = \alpha(Q_0) + \frac{\partial \alpha}{\partial Q}_{Q=Q_0} (Q - Q_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2}_{Q=Q_0} (Q - Q_0)^2 + \dots \quad (2.2)$$

Ici, $\alpha(Q_0)$ est le tenseur de polarisabilité permanent, à l'état d'équilibre. Les termes supérieurs, plus faibles, décrivent la polarisabilité de la molécule sous l'influence d'un champ excitateur. On se limitera au terme d'ordre 1. On parlera de modes Raman actifs lorsque la dérivée du tenseur de polarisabilité en fonction du mouvement vibrationnel sera non nulle, soit : $(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q})_{Q=Q_0} \neq 0$. Le phénomène Raman sera efficace pour seulement certains modes vibrationnels : ceux dont le mouvement donnera lieu à une variation de la polarisabilité de la molécule. La résolution de cette équation permet d'obtenir la coordonnée vibrationnelle Q au cours du temps.

Pour résoudre cette équation, plusieurs hypothèses sont faites :

- l'amortissement est considéré comme faible : $\gamma \ll \Omega_\nu$
- Le champ électrique est polarisé linéairement le long de l'axe internucléaire de vibration et seule la dépendance exponentielle du champ est ici considérée. Il est égal à :

$$E_L = \frac{A}{2} e^{-\frac{(t-zn/c)^2}{2\tau_L^2}} \quad (2.3)$$

- Le milieu est homogène et isotrope.
- n est supposé constant tel que la vitesse de groupe et de phase sont égales à $v_g = \frac{c}{n}$.

La résolution de l'équation de l'oscillateur harmonique est la somme de la solution de l'équation homogène et celle de la variation de la constante :

$$Q(z > 0, t > 0) = Q_0 e^{-\gamma(t-zn/c)} \sin(\Omega_\nu(t - zn/c)) \quad (2.4)$$

$$Q_0 = \frac{2\pi W}{\Omega_\nu M c} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) e^{(-\Omega_\nu^2 \tau_L^2 / 4)}$$

w est l'intensité intégrée d'une impulsion laser. Cette fonction $Q(t)$ est gouvernée par deux fonctions de référence : une sinusoïdale de période la période vibrationnelle de la molécule et une exponentielle.

L'amplitude de vibration induite Q_0 dépend fortement de la durée des impulsions via le terme exponentiel. L'excitation est efficace dans le cas adiabatique ($\tau_L \ll \frac{2\pi}{\Omega_\nu}$), où la durée des impulsions est inférieure à la période du mode excité.

Ce sera le cas que nous rencontrerons. Dans nos systèmes, la durée de l'impulsion (de l'ordre de 30 fs) est toujours plus courte que la période de vibration étudiée (autour d'une centaine de femtosecondes). Le processus Raman est d'autant plus efficace dans ce cas. Dans le domaine spectral, cela impose que la largeur spectrale des impulsions soit plus grande que la fréquence du mode excité (cf figure 2.8).

Nous venons de décrire le mécanisme de la Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle. Regardons maintenant l'effet d'une seconde impulsion laser sur le système étudié, déjà vibrationnellement excité par l'impulsion pompe.

Effet d'une seconde impulsion, appelée impulsion sonde

Dans de nombreuses expériences spectroscopiques, l'utilisation d'une seconde impulsion laser est fréquente. Elle peut avoir deux applications distinctes :

- exciter une deuxième fois la molécule.
- sonder la dynamique moléculaire du système.

En spectroscopie conventionnelle, l'excitation du système à l'aide de deux impulsions pompe porte le nom d'excitation paramétrique. La seconde impulsion pompe, retardée d'un temps t_d , agit sur le système par interaction Raman cohérente. La coordonnée vibrationnelle induit par l'impulsion pompe $Q(t')$ sera modifiée comme suit.

$$Q(t') = Q_1 e^{-\gamma t'} \sin(\Omega_\nu t') \quad (2.5)$$

avec $t' = t_d - \frac{zn}{c}$ et Q_1 est défini de la même manière que Q_0 . Le mouvement vibrationnel résultant est alors :

$$Q(t' > 0) = Q_{tot} e^{-\gamma t'} \sin(\Omega_\nu t' + \phi) \quad (2.6)$$

$$Q_{tot}^2 = Q_{0bis}^2 + Q_1^2 + 2Q_{0bis}Q_1 \cos(\Omega_\nu t_d)$$

$$Q_{0bis} = Q_0 e^{-\gamma t_d}$$

Nous pouvons conclure :

- Quand l'impulsion sonde est en phase avec le mouvement vibrationnel soit pour des temps $t_d = 0, T_0, 2T_0, \dots$, l'amplitude de Q augmente où $T_0 = \frac{2\pi}{\Omega_\nu}$.
- Quand l'impulsion sonde est en opposition de phase avec Q ($t_d = T_0/2, 3T_0/2, \dots$), l'amplitude de Q décroît.

Le comportement est analogue à celui d'un pendule oscillant auquel on applique une force : dans le sens de son mouvement, l'amplitude des oscillations augmente. Au contraire, dans la direction opposée de son mouvement, les oscillations sont réduites.

Ce type de technique est utilisé comme contrôle cohérent de vibrations moléculaires. En contrôlant le délai entre les deux impulsions de manière à ce qu'elles soient en phase avec le mouvement vibrationnel, on améliore nettement l'amplitude de vibrations. L'effet Raman est alors beaucoup plus efficace. Cette technique a été adaptée en spectroscopie harmonique, nous l'avons développé pour certaines de nos expériences. Les profondeurs de modulations des signaux harmoniques sont alors plus importants.

En revanche, cette seconde impulsion peut avoir un effet non escompté. Cette seconde impulsion peut être aussi une impulsion sonde. L'intérêt est alors qu'elle modifie peu la dynamique initiée. À la différence d'expériences de spectroscopie conventionnelle, la spectroscopie harmonique nécessite des intensités sondes très élevées, de l'ordre de 10^{14}W/cm^2 . C'est un inconvénient majeur. Plus l'intensité est élevée, plus l'impulsion sonde modifie la dynamique du système. Il est donc essentiel de mesurer l'effet de cette impulsion sur les dynamiques moléculaires mais expérimentalement cela n'est pas si évident. Dans la suite, nous consacrerons une partie de ce chapitre à expliquer ces effets avec des simulations et nous présenterons une technique d'analyse pour les mesurer.

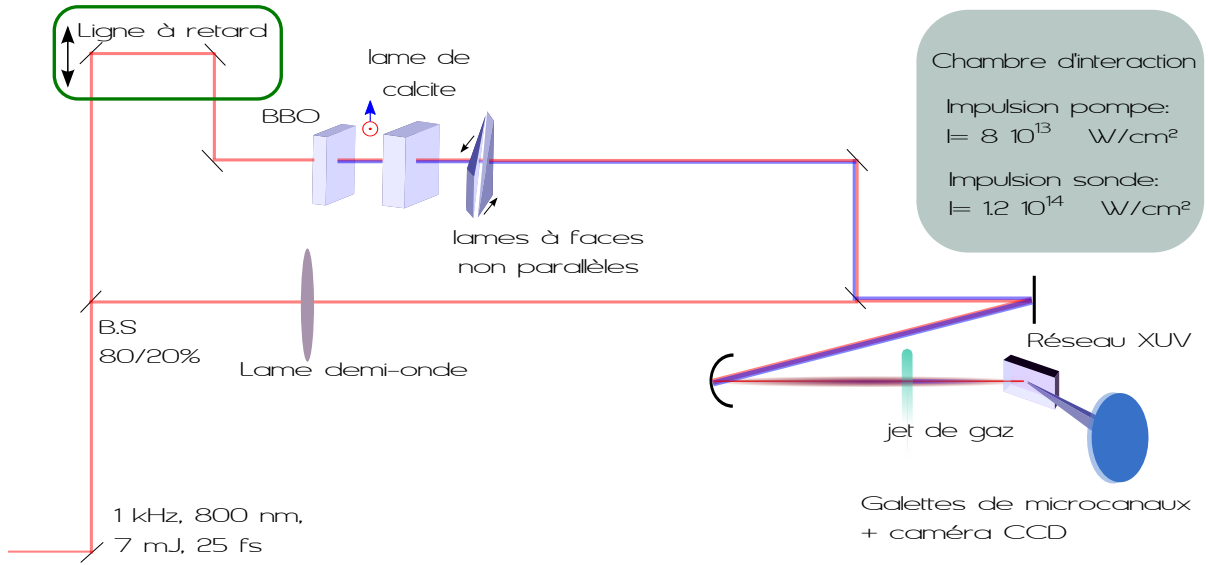
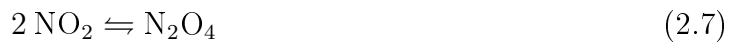


FIGURE 2.9 – Dispositif expérimental de génération d'harmoniques à deux couleurs. La longueur d'onde de l'impulsion pompe est de 800 nm. Le champ générateur est composé de deux radiations de polarisation croisée et de longueur d'onde 800 et 400 nm. La polarisation de l'impulsion pompe est contrôlée avec une lame demi-onde.

2.3 Résultats expérimentaux et interprétation

2.3.1 Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées au CELIA avec le laser Aurore dans le cadre d'un projet Laserlab en collaboration avec un groupe de l'Institut Weizmann en Israël composé de Hadas Soifer, Barry Bruner, Oren Pedatzur et Nirit Dudovich. Le faisceau laser Aurore est divisé en deux faisceaux par une lame séparatrice (80/20%). Dans notre cas, le faisceau de plus faible énergie est le faisceau pompe, l'autre est le faisceau sonde. Ils sont tout deux focalisés (à des intensités respectives de $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $1,2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$) au niveau du jet moléculaire par un miroir sphérique avec un revêtement argent de focale : 37,5 cm. La vanne est une General Valve pulsée à 100 Hz, la buse a un diamètre de $250 \mu\text{m}$. Le gaz utilisé est du NO_2 . En effet, les molécules de N_2O_4 , dimères de NO_2 sont toujours en équilibre thermodynamique :



Afin d'augmenter la proportion de dimères en sortie du jet, nous avons refroidi le corps de la vanne (jusqu'à -25°C) par un système de refroidissement à eau composé de deux éléments pelletier. Les différents tuyaux de raccordement entre la bouteille de NO_2 et la vanne pulsée n'étaient pas refroidies et nous avons observé de la condensation dans les tuyaux. Finalement, nous avons travaillé à température ambiante. Connaissant l'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^0 = -57,2 \text{ kJ/mol}$) et l'entropie standard de réaction ($\Delta_r S^0 = -175,83 \text{ J/mol/K}$) associées à l'équilibre 2.7, nous pouvons calculer sa constante d'équilibre K^1 à $T=300\text{K}$.

1. $K = \exp(-\Delta_r G^0 / RT)$, et $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$

Expérimentalement, la pression en amont est de 1 bar de mélange $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ à 300K, nous estimons alors que le mélange est composé de 65% de N_2O_4). Le faisceau pompe excite vibrationnellement les molécules de N_2O_4 par transition Raman stimulée. Le second faisceau, retardé en temps, sonde le système moléculaire excité en générant des harmoniques d'ordre élevé au moyen d'une technique particulière : la génération d'harmoniques à deux couleurs.

La génération du champ perturbateur à 2ω se fait à l'aide d'un cristal de BBO d'épaisseur 100 μm . La seconde harmonique est alors polarisée perpendiculairement au champ fondamental. Pour compenser la différence de vitesse de groupe entre le 800 nm et le 400 nm, il est nécessaire de retarder l'un par rapport à l'autre : une lame de calcite de 1 mm permet alors de resynchroniser les 2 champs de génération. L'ajout de deux lames à face non parallèles en BK7, d'épaisseurs minimales de 200 μm , contrôle finement la phase relative des deux champs lasers. Un réseau XUV résout spatialement et spectralement les harmoniques générées. Elles sont détectées par un écran phosphore et des galettes de micro canaux couplées à une caméra CCD.

2.3.2 Résultats marquants

Observation de la dynamique vibrationnelle de N_2O_4

Résultats expérimentaux Dans cette partie, nous analyserons seulement les signaux harmoniques provenant des harmoniques impaires du champ fondamental à 800 nm. L'objectif est de comparer avec les résultats déjà obtenus par [Li 08]. La compréhension de ces signaux est assez complexe et riche, comme on l'a vu en section 2.1. Les spectres harmoniques obtenus sont résolus spectralement et spatialement. La durée d'acquisition d'un scan est moins d'une heure. Le pas de temps est de 10 fs. Pour chaque délai pompe-sonde, on enregistre 20 images sur 200 ms. Cette statistique est suffisante pour révéler les dynamiques vibrationnelles. Pour une harmonique donnée, on intègre spatialement et spectralement le signal. Puis, on regarde son évolution au cours du temps. Le résultat de cette analyse est montré en figure 2.10. On remarque que tous les signaux harmoniques oscillent au cours du temps (figure 2.10 a)). On applique alors une transformée de Fourier aux signaux temporels harmoniques. La procédure est la suivante : on tronque le signal pour ne garder que les délais positifs. On soustrait à ce signal une enveloppe polynômiale pour retirer les variations lentes du signal (comme l'enveloppe exponentielle observée en fig. 2.10). On applique la transformée de Fourier en faisant du zéro padding, c'est-à-dire que l'on augmente artificiellement le nombre de points de la transformée de Fourier. Ainsi, on ne sous-échantillonne pas la distribution spectrale du signal. Le résultat de cette analyse est qu'un seul mode de vibration est détecté : 256cm^{-1} , comme vu en insert de la figure 2.10 Ces résultats sont similaires avec ceux de [Li 08]. Il s'agit bien du mode ν_3 actif Raman qui correspond à l'étirement symétrique des deux atomes d'azote : N-N. Nous avons aussi réalisé une étude systématique en fonction de la température du corps de la buse (de 20° à 90°). Nous avons remarqué que seul le contraste des oscillations étaient affectés. Lorsque la proportion de dimères diminue fortement, les oscillations du signal harmonique disparaissent.

De plus, on remarque que :

- la profondeur de modulation est de l'ordre de 20% et le contraste de ces oscillations est plus faible quand l'ordre harmonique augmente en accord avec les précédents

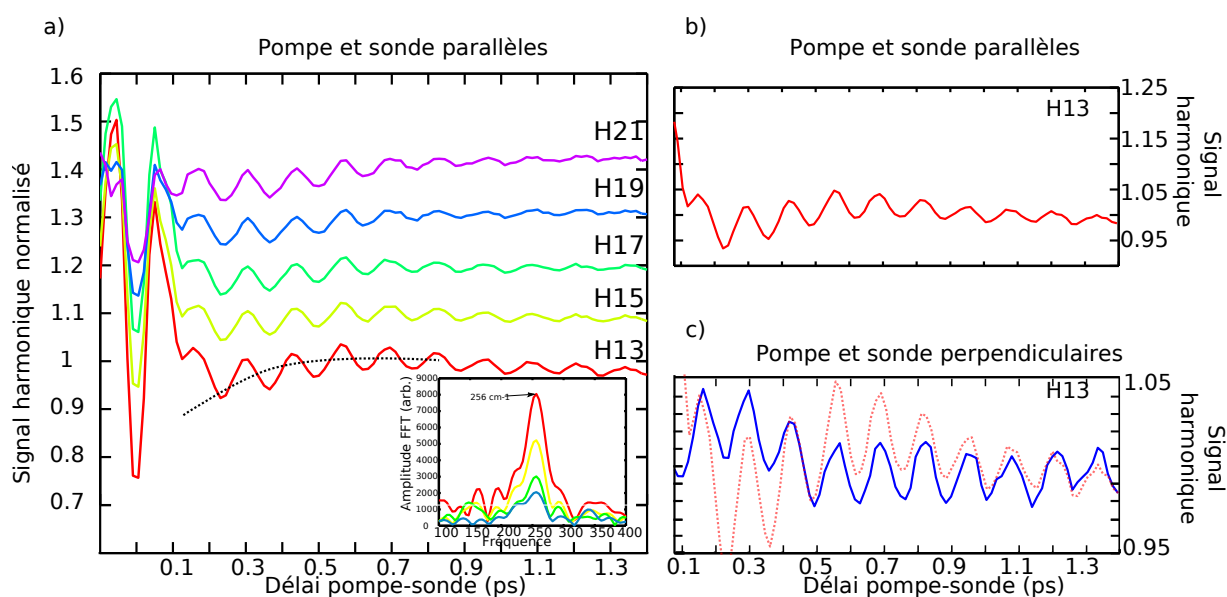


FIGURE 2.10 – a) Oscillations des signaux harmoniques normalisés en configuration parallèle pour différentes harmoniques. Les signaux ont été volontairement déplacés verticalement pour plus de visibilité. L'harmonique la plus sensible à cette vibration est l'harmonique la plus basse : l'harmonique 13. Les traits en pointillés représentent une enveloppe exponentielle (c'est illustratif). En insertion, la transformée de Fourier des signaux harmoniques. b) Signal harmonique de l'harmonique 13 en configuration parallèle (courbe rouge) c) en configuration perpendiculaire (courbe bleue). Le signal harmonique en configuration parallèle est tracé en pointillés rouges. Les modulations du signal sont plus fortes en configuration parallèle, surtout aux courts délais pompe-sonde.

travaux [Li 08]. Nous avons aussi réalisé une étude en chauffant le corps de la vanne. Le contraste des oscillations diminue lorsque la température augmente mais la phase des modulations temporelles du signal n'est pas affectée.

- les signaux harmoniques sont plus sensibles aux dynamiques vibrationnelles en configuration parallèle (figure 2.10 b)) que perpendiculaire (figure 2.10 c)) comme vu dans les travaux de [Li 08] (voir 2.1, figure 2.2).
- il existe une dynamique transitoire sur une échelle de l'ordre de la demi picoseconde. Aux délais pompe-sonde plus longs, le signal total réaugmente (cf figure 2.10, courbe en pointillés noirs). À l'aide de simulations, nous avons tenté d'identifier l'origine de cette dynamique.

Simulations : effet de l'impulsion pompe Ces calculs ont été réalisés avec l'aide de Fabrice Catoire, théoricien au CELIA. En premier lieu, l'objectif de ces calculs était de comprendre la dynamique picoseconde visible sur les résultats expérimentaux (cf courbe 2.10). En effet, le signal harmonique paraît être le produit de deux contributions : les oscillations de 130 fs correspondant à la vibration nucléaire de N_2O_4 et une enveloppe exponentielle de durée picoseconde pouvant être la dissociation au cours du temps des molécules de N_2O_4 . Cette dynamique de dissociation semble être justifiée d'autant plus que la profondeur du puits de potentiel est faible (0,7 eV).

L'étude théorique de la vibration de N_2O_4 repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Le modèle utilisé est à une dimension selon l'axe nucléaire N-N. Un seul état électronique est pris en compte, le fondamental 1^1A_g . Les autres états, pour des raisons de transitions interdites et plus hauts en énergie ($>9,25\text{eV}$ pour le premier état électronique excité de même symétrie : 1^3A_g), sont alors négligés. Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser le système dans son état stationnaire. Pour cela, nous avons besoin de la courbe de potentiel de l'état A_{1g} , qui a été calculée par Baptiste Fabre avec les programmes de chimie quantique MOLPRO ou GAMESS. Pour obtenir la courbe de potentiel d'un état électronique, la méthode générale est la suivante. Au départ, la molécule étudiée donne la symétrie du problème et le nombre d'électrons mis en jeu. Un premier calcul de type Hartree Fock (RHF pour Restricted Hartree Fock) permet d'obtenir grâce à la méthode variationnelle "la meilleure" approximation de l'état fondamental exprimé comme le déterminant de Slater d'un ensemble de fonctions monoélectroniques. Ces dernières étant elle même des combinaisons linéaires de fonctions gaussiennes. Les déterminants ainsi obtenus sont alors utilisés pour effectuer un nouveau calcul dit CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field). Dans ce calcul, les électrons de coeur sont gelés et l'excitation est autorisée via un petit nombre d'orbitales virtuelles. L'énergie de l'état fondamental est une nouvelle fois minimisée en fonction des différentes configurations.

Lorsque le calcul a convergé, nous obtenons la courbe de potentiel de l'état $V_{pot}(R)$ en fonction de la distance internucléaire (N-N pour le cas de N_2O_4).

En résolvant,

$$\mathcal{H}_0 |\Phi_i(R)\rangle = E_i |\Phi_i(R)\rangle \quad (2.8)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{pot}(R)$$

où μ est la masse réduite du système diatomique $\text{NO}_2 + \text{NO}_2$, nous accédons aux valeurs propres E_i et vecteurs propres $\Phi_i(R)$ du système. Pour connaître la période de vibration

de N₂O₄, on peut regarder la différence d'énergie des deux premiers états excités vibrationnellement : $T_0 = \frac{h}{E_1 - E_0}$, on a alors une période vibrationnelle de 117 fs. La courbe de potentiel $V_{pot}(R)$, comme on le voit en figure 2.11 est anharmonique. La différence d'énergie entre deux états vibrationnels consécutifs est alors différente et de plus en plus petite pour des états vibrationnels plus élevés. Expérimentalement, nous observons une période vibrationnelle de 130 fs. Compte tenu de la période vibrationnelle obtenue à partir des deux premiers états excités, on s'attend que l'impulsion pompe peuplé plus que deux ou trois états vibrationnels, permettant ainsi d'être sensible expérimentalement aux oscillations de 130 fs. Vérifions cela en caractérisant l'interaction du système moléculaire avec l'impulsion pompe :

$$i \frac{\partial |\Psi_n(R, t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H} |\Psi_n(R, t)\rangle \quad (2.9)$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \frac{1}{2} \sum_i \alpha_{ii} E_i(t)^2$$

α est le tenseur de polarisabilité calculé avec MOLPRO pour chaque R . La polarisabilité a été calculée avec le même type de méthode que pour le calcul de la courbe de potentiel mais un champ électrique est rajoutée selon l'axe d'intérêt N-N.

\mathcal{H} décrit l'hamiltonien du système où le premier terme est l'énergie cinétique. Le second terme en $-\vec{D} \cdot \vec{E}$ avec \vec{D} le dipôle induit et \vec{E} le champ électrique est le terme d'interaction laser-matière. Les E_i sont les différentes composantes du champ. En résolvant cette équation, nous obtenons la fonction d'onde du système $|\Psi_n(R, t)\rangle = \sum_\nu c_\nu |\Phi_\nu(R)\rangle e^{-jE_\nu(t)}$. $c_\nu(t)$ sont les coefficients complexes des états peuplés.

Nous pouvons alors représenter le centre du paquet d'ondes vibrationnelles au cours du temps, la figure 2.11 illustre son évolution temporelle :

$$\langle R \rangle = \langle \Psi_n(R, t) | R | \Psi_n(R, t) \rangle \quad (2.10)$$

Avant l'interaction de l'impulsion pompe avec le système, le centre du paquet d'ondes vibrationnelles est à 1,77 Å, distance d'équilibre de la molécule. À cet instant, $\Psi_n(R, t) = \Phi_0(R)$, où $\Phi_0(R)$ est le vecteur propre du premier état vibrationnel non excité de l'état électronique fondamental de N₂O₄ (fig. 2.11 en haut).

À $t=t_f$, à la fin de l'impulsion pompe, le centre du paquet d'ondes vibrationnelles change. Sous l'effet de l'impulsion pompe, de plus en plus d'états vibrationnellement excités ont été peuplés. Le paquet d'ondes cohérent créé se déplace vers les grandes distances internucléaires (fig. 2.11 au milieu). Puis, une fois l'impulsion pompe terminée, le paquet d'ondes vibrationnelles se propage librement et oscille entre les points de rebroussement externe et interne du potentiel.

Notre modèle théorique apporte plusieurs informations et peut être corrélé aux études expérimentales :

- Premièrement, dès que le paquet d'ondes vibrationnelles est créé, il acquiert une vitesse positive et se déplace vers les R grands. Il n'est pas si intuitif d'expliquer pourquoi. Un bilan des forces appliquées au système permet de comprendre l'évolution temporelle de $\langle R \rangle$. Écrivons le principe fondamental de la dynamique :

$$\mu \vec{a} = \sum \vec{F} = - \frac{dV}{dR} \quad (2.11)$$

$$\text{avec } V(R) = V_{pot}(R) - \frac{1}{2} \alpha_{zz}(R) E^2$$

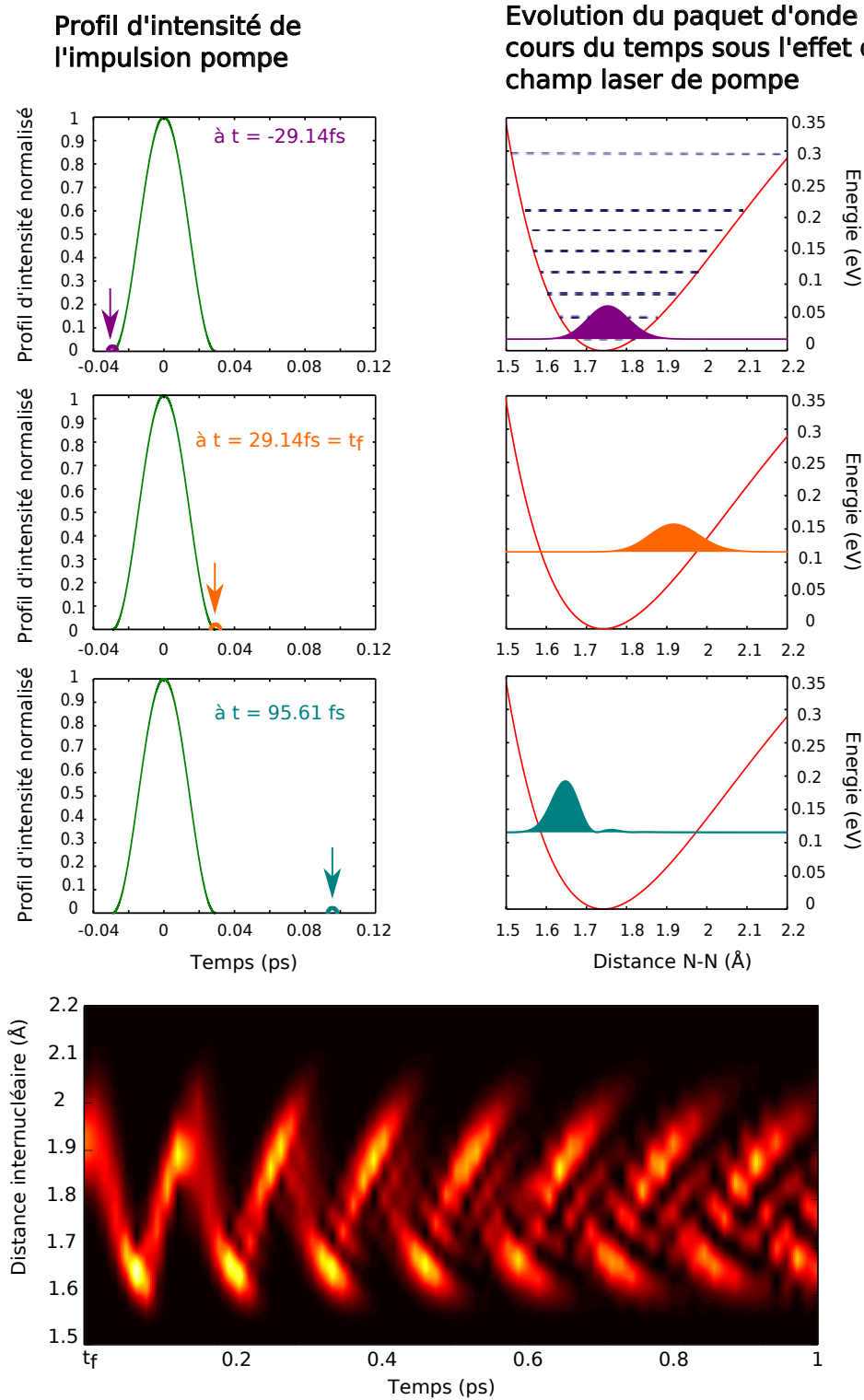


FIGURE 2.11 – Évolution du paquet d'ondes vibrationnelles sous l'effet de l'impulsion pompe. À $t = -29,14$ fs, le système n'est pas excité. Le paquet d'ondes est dans l'état fondamental d'énergie E_0 . À $t = 29,14$ fs, à la fin de l'impulsion pompe, le système est excité vibrationnellement. Le paquet d'ondes vibrationnelles est à grande distance N-N. À $t = 95,61$ fs, le paquet d'ondes se propage librement et est localisé à faible distance internucléaire. Au bas de la figure, il est représenté l'extension du paquet d'ondes vibrationnelles au cours du temps. Il s'étale progressivement.

α_{zz} a été calculé avec MOLPRO en fonction de R . $\frac{d\alpha_{zz}(R)}{dR} > 0$ proche de la distance d'équilibre de la molécule, l'interaction du milieu avec le champ laser va alors être répulsive. Le paquet d'ondes vibrationnelles se déplace donc vers les grandes distances internucléaires.

- De plus, le centre du paquet d'ondes vibrationnelles oscille avec une période vibrationnelle proche de 130 fs car une douzaine d'états sont peuplés par l'impulsion pompe.
- Enfin, il existe une correspondance parfaite entre les extremas des signaux harmoniques au cours du délai pompe-sonde et l'élongation de la molécule, comme c'est expliqué en ref.[Li 08]. Les maxima des signaux harmoniques correspondent aux délais pour lesquels la molécule est étirée (à $T_0/4$, $T_0/4 + T_0$, $T_0/4 + 2T_0 \dots$). Les minima des signaux harmoniques sont aux délais pour lesquels la molécule est comprimée (à $3T_0/4$ et toutes les périodes T_0 plus tard).
- De plus, à cause de l'anharmonicité du potentiel, le paquet d'ondes vibrationnelles créé est de moins en moins localisé (cf au bas de la figure 2.11).

À l'aide de ses simulations, nous avons pu retrouver un grand nombre de caractéristiques des modulations des signaux harmoniques mais l'augmentation du signal total expérimental au cours du temps n'a pas encore été discuté. Elle peut provenir de la dissociation de N_2O_4 .

Nous avons donc calculé la probabilité de dissocier en mesurant la quantité :

$$P_{diss} = 1 - \sum_{\text{états liés}} c_i(t)^2 \quad (2.12)$$

pour une intensité de 8×10^{13} W/cm², ce qui correspond à l'intensité pompe expérimentale. Les états peuplés par excitation Raman stimulée sont seulement des états liés (une douzaine). La courbe de potentiel de l'état électronique fondamental de N_2O_4 est très plate et anharmonique, possédant un grand nombre d'états liés (45). Avec une intensité pompe de 8×10^{13} W/cm², seulement quelques états sont peuplés par l'impulsion pompe et la probabilité de dissociation atteint 15×10^{-5} , voir figure 2.12.

Pour avoir une idée de l'intensité nécessaire pour dissocier la molécule, nous avons calculé P_{diss} pour différentes intensités (cf figure 2.12). La dissociation totale apparaît pour des intensités de l'ordre de 1×10^{15} W/cm², intensité supérieure même à celle de l'intensité de génération.

Il semble donc que cette dynamique lente, d'une demi picoseconde, ne proviennent pas de la dissociation des dimères de N_2O_4 .

Pour le moment, nous n'avons pas d'interprétation sur l'origine de la remontée du signal harmonique total à plus grands délais pompe-sonde.

Effet de l'impulsion Sonde sur la dynamique du système moléculaire

Dans le paragraphe précédent, nous avons modélisé la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 qui dépend de l'intensité du champ électrique d'interaction. Nous avons vu que des états vibrationnels de plus en plus excités sont peuplés lorsque l'intensité augmente. Or, un inconvénient majeur de la spectroscopie harmonique est que l'impulsion sonde a une intensité très élevée, plus élevée que l'impulsion qui initie la dynamique, alors qu'en est-il de l'effet de l'impulsion sonde sur la dynamique du système? Dans notre cas, c'est une condition nécessaire pour générer des harmoniques mais cela engendre quelques difficultés pour interpréter les signaux observés. Des calculs théoriques ont déjà montré cet effet sur

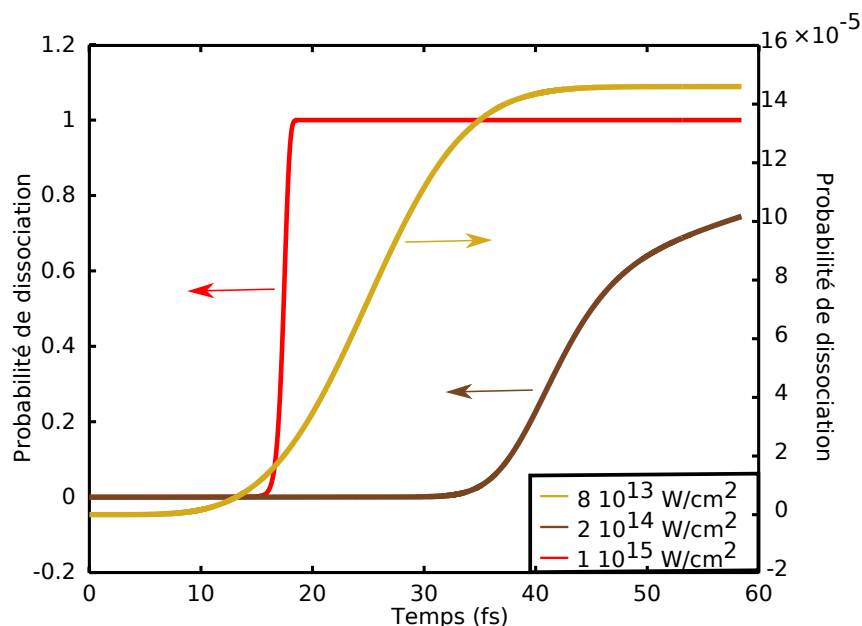


FIGURE 2.12 – Probabilité de dissociation des molécules de N_2O_4 sous l’effet de l’impulsion pompe durant 60 fs (la largeur à mi-hauteur de l’impulsion est de 30 fs) pour trois intensités pompes différentes. En jaune, l’intensité de la pompe est de $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. En marron, $I = 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et en rouge, $I = 1 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$. Lorsque la probabilité de dissociation atteint 1, toutes les molécules sont dissociées (cf courbe rouge) lors de l’interaction de l’impulsion pompe avec le milieu moléculaire.

les dynamiques vibrationnelles de N_2O_4 [Le 12]. Ayant à notre disposition un code de simulations quantiques, nous avons donc cherché à évaluer l’effet de l’impulsion sonde sur les dynamiques observées. Je décomposerai ce travail en deux parties. D’une part, en appuyant cette hypothèse par un travail théorique qui montre que l’impulsion sonde influence la dynamique du système. D’autre part, en montrant qu’expérimentalement, il est possible de résoudre l’effet de l’impulsion sonde par une méthode que nous avons appelée : Spectroscopie Encodée dans la Dérivée de Fréquence (SEDF) ou Chirp Encoded Spectroscopy (CES) en anglais.

Simulations : effet de l’impulsion sonde Une extension du modèle quantique utilisé dans le paragraphe précédent a été réalisée. Nous simulons alors l’interaction pompe et sonde avec la matière. L’idée est de considérer l’impulsion sonde comme une seconde impulsion qui elle-même va modifier la dynamique par une interaction Raman cohérente. C’est exactement ce que nous avons expliqué en section 2.2.2. Comment deux impulsions retardées l’une par rapport à l’autre peuvent-elles modifier la dynamique du système moléculaire ?

L’équation (2.9) décrit l’interaction de cette seconde impulsion avec le système. Différents points sont importants :

- ce modèle unidimensionnel décrit le système N_2O_4 où la masse réduite est celle de NO_2 .
- les deux impulsions sont polarisées linéairement selon l’axe internucléaire N-N. Seule la configuration parallèle est simulée.

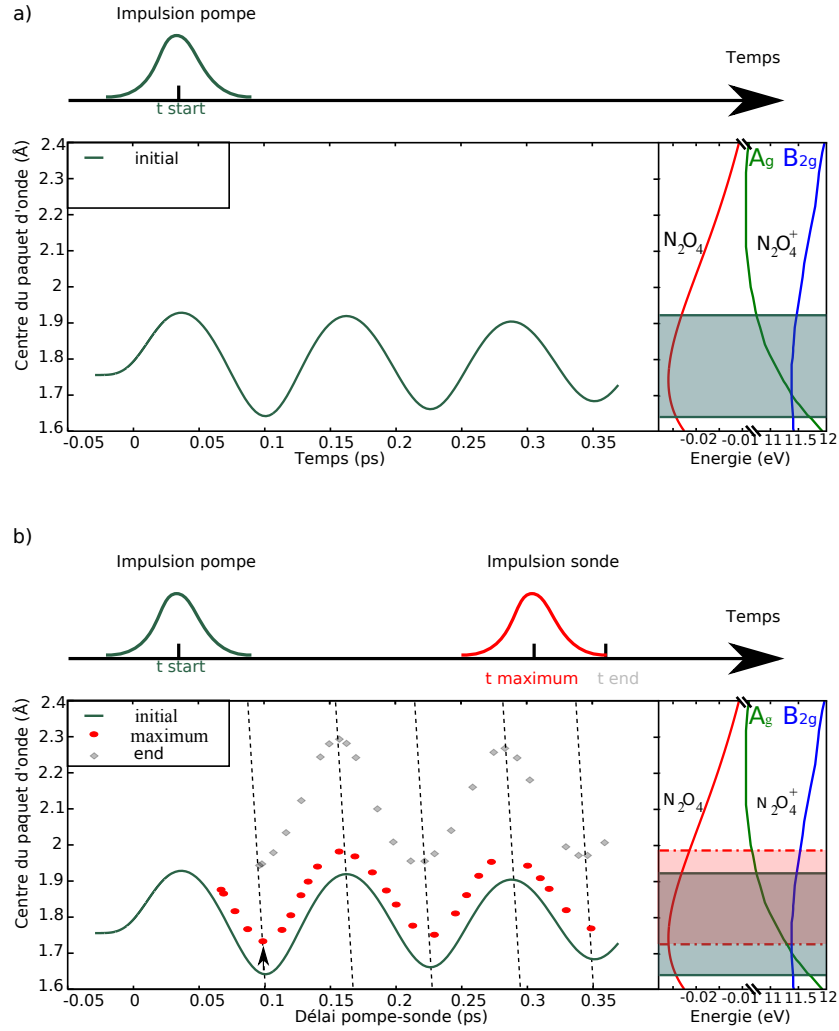


FIGURE 2.13 – Effet de l'impulsion sonde sur la dynamique du système. La figure 2.13 a) montre la dynamique du centre du paquet d'ondes nucléaire excité par une impulsion pompe de largeur à mi-hauteur 29 fs et d'intensité $8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Le centre du paquet d'ondes oscille entre 1,65 Å et 1,9 Å. La zone grisée est sondée par la génération d'harmoniques. Deux canaux d'ionisation sont susceptibles de participer au processus de génération. b) une seconde impulsion sonde, retardée, interagit avec le système à un délai t_{maximum} (courbe rouge). Son intensité est de $2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ et de largeur à mi-hauteur 29 fs. Le centre du paquet d'ondes vibrationnelles est déplacé vers les grandes distances internucléaires. De plus, les oscillations sont déphasées. En configuration parallèle, les harmoniques sondent la zone rouge. Un seul canal d'ionisation A_g est impliqué durant l'ionisation. L'impulsion sonde induit un déphasage de l'ordre de 0,4 radians.

- l'intensité choisie pour la seconde impulsion est de $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ (impulsion de génération d'harmoniques).
- le paquet d'ondes initial n'est plus à l'état d'équilibre. On définit le temps $t=0$ comme l'instant où l'intensité de l'impulsion pompe est maximale (cf figure 2.13). À cet instant là, un paquet d'ondes vibrationnelles cohérent a donc été créé par l'impulsion pompe. Il va évoluer librement au cours du temps :

$$|\Psi_n(R, t)\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu}(t) |\Phi_{\nu}\rangle e^{-jE_{\nu}t} \quad (2.13)$$

- À un instant plus tard, le système moléculaire est sondé. On définira le temps : t_{maximal} comme l'instant où l'intensité de l'impulsion sonde est maximale (cf figure 2.13). Pour faire le lien avec les résultats expérimentaux, ce temps correspond au délai pompe-sonde.

Regardons la figure 2.13. Elle montre l'évolution du centre du paquet d'ondes vibrationnelles. Le cas de la figure 2.13 a) représente l'évolution du paquet d'ondes vibrationnelles au cours du temps sous l'effet de l'impulsion pompe seule. Les distances internucléaires extrémales atteintes lors de la vibration vont de 1,65 Å à 1,9 Å.

La figure 2.13 b) montre l'évolution du centre du paquet d'ondes vibrationnelles sous l'effet d'une seconde impulsion laser. Le centre du paquet d'ondes vibrationnelles est représenté par des points rouges au maximum du profil temporel d'intensité de l'impulsion harmonique ou à la fin de l'interaction (voir figure 2.13 b), à l'instant t_{end} , le centre du paquet d'ondes vibrationnelles est représenté par des losanges). Le centre du paquet d'ondes vibrationnelles est globalement déplacé vers les grandes distances internucléaires. Plus l'impulsion a le temps d'agir sur le système, plus ce déplacement est important. Nous pouvons faire deux remarques importantes : lorsque les impulsions pompes et sondes sont polarisées le long de l'axe internucléaires, les distances internucléaires "réellement" sondées sont plutôt entre 1,75 Å et 1,95 Å. Également, les oscillations des vibrations sont déphasées de 0,4 radians (entre la courbe verte et la courbe rouge).

L'impulsion sonde a donc un double effet sur la dynamique du système : elle peuple d'autres états vibrationnels et donc modifie la distance internucléaire du paquet d'ondes vibrationnelles. Elle induit un déphasage des oscillations de vibrations non négligeable de 0,4 radians. Cependant, la période vibrationnelle n'est pas affectée, elle est autour de 130 fs au cours du délai pompe-sonde car le nouveau paquet d'ondes vibrationnelles créé par l'impulsion harmonique n'a pas le temps de se propager.

La configuration où l'impulsion pompe et sonde sont polarisés perpendiculairement entre elles n'est pas représentée. Elle nécessite un modèle bidimensionnel difficile à réaliser. Intuitivement, nous pouvons cependant expliquer ce cas à l'aide des simulations. Dans le milieu moléculaire, les molécules sont orientées de manière aléatoire et le milieu est isotrope. Lors de l'interaction de l'impulsion pompe avec les molécules, l'excitation vibrationnelle des molécules sera plus efficace pour des molécules déjà alignées le long de l'axe de polarisation de l'impulsion pompe.

La polarisation de l'impulsion impose alors un "alignement" des molécules excitées où l'axe de la distance internucléaire N-N de la molécule est proche ou le long de la direction de la polarisation de l'impulsion pompe.

Lors de la génération d'harmoniques, avec un champ électrique polarisé perpendiculairement, les molécules excitées vibrationnellement seront alors sondées perpendiculairement

à l'axe internucléaire N-N. On s'attend alors à ce que la dynamique vibrationnelle initiale soit peu perturbée selon l'axe N-N puisque la polarisation du champ électrique n'est pas le long de l'axe de vibration. En conclusion, en configuration perpendiculaire, les distances internucléaires sondées par la génération d'harmoniques, montrées par la zone grisée sur la figure 2.13, sont alors les mêmes que pour le cas où seule l'impulsion pompe agit sur le système. L'impulsion sonde, dans ce cas affecte moins la dynamique initiale. Les faibles distances internucléaires N-N sont alors sondées par la génération d'harmoniques où l'on remarque que les deux surfaces d'énergies potentielles ioniques se croisent à ces distances-là.

Résultats expérimentaux : schéma pompe-sonde parallèle et perpendiculaire

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, 1.23, la phase harmonique est proportionnelle au profil temporel d'intensité.

$$\phi_q^{[k]}(t) \propto \alpha_q^{[k]} I(t) \quad (2.14)$$

où q est l'ordre harmonique et $[k]$ la famille de trajectoire considérée.

La fréquence instantanée d'une harmonique donnée, qui est la dérivée temporelle de la phase harmonique s'exprime alors comme (cf chapitre 1, 1.40) :

$$\Omega(t) = \frac{d\phi_q^{[k]}(t)}{dt} = \omega_q + \alpha_q^{[k]} \frac{dI(t)}{dt} \quad (2.15)$$

En considérant que la génération d'harmoniques se produit autour du maximum de l'impulsion durant 10 – 15 fs (ces valeurs servent seulement à but pédagogique), le profil de l'intensité de l'impulsion de génération est alors parabolique autour de ces temps caractéristiques (pour les trajectoires courtes). Comme la phase harmonique temporelle est reliée au profil temporel de l'intensité, on peut en déduire que la phase harmonique a donc un profil parabolique et induit une dérive de fréquence harmonique linéaire négative.

Ainsi, les fréquences bleues d'une harmonique donnée seront émises avant les fréquences rouges.

Analyse de la spectroscopie encodée dans le chirp : CES

Regardons maintenant en quoi cela influence la dynamique du système.

Durant 10 – 15 fs, qui est typiquement le temps caractéristique du processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé, la molécule est en train de vibrer sous l'effet de l'impulsion pompe. Ainsi, comme le montre la figure (2.14), la molécule de N₂O₄ n'a pas la même élongation durant 15 fs. Nous pouvons nous servir des propriétés de la dérive de fréquence harmonique pour regarder l'évolution vibrationnelle de la molécule durant la génération des harmoniques. Elle permet d'avoir une correspondance en temps-fréquence. En effet, les fréquences bleues de l'harmonique générée vont sonder l'état de la molécule à l'instant t_1 . Les fréquences rouges, émises à l'instant $t_1 + 15$ fs, sonderont l'état de la molécule 15 fs plus tard. La décomposition spectrale du profil d'intensité de l'harmonique permet de sonder la molécule au cours du temps. Nous avons nommé cette technique : la Spectroscopie Encodée dans la Dérive de Fréquence (SEDF).

Nous avons voulu résoudre l'effet de l'impulsion sonde sur les dynamiques observées. Nous nous sommes focalisés sur une harmonique donnée, l'harmonique 15 : Nous avons effectué une découpe spectrale pixel par pixel du profil de l'harmonique. La dimension spatiale de l'harmonique a été intégrée pour chaque composante spectrale.

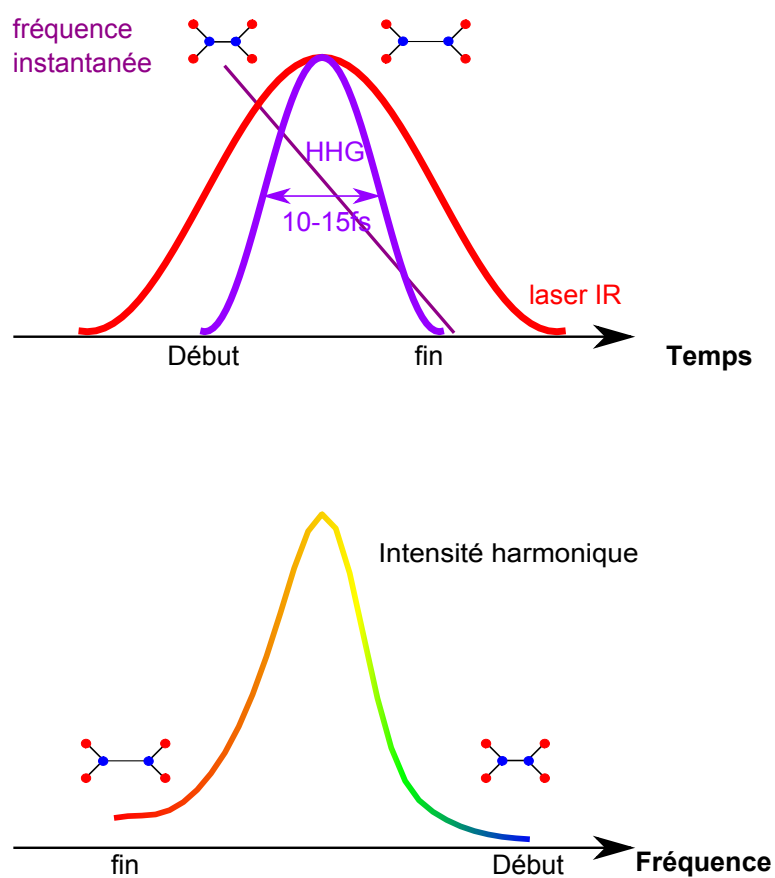


FIGURE 2.14 – Principe de la technique de la spectroscopie encodée dans la dérive de fréquence. La correspondance temps-fréquence permet de lire la dynamique de la molécule au cours de la durée finie de l'impulsion de génération.

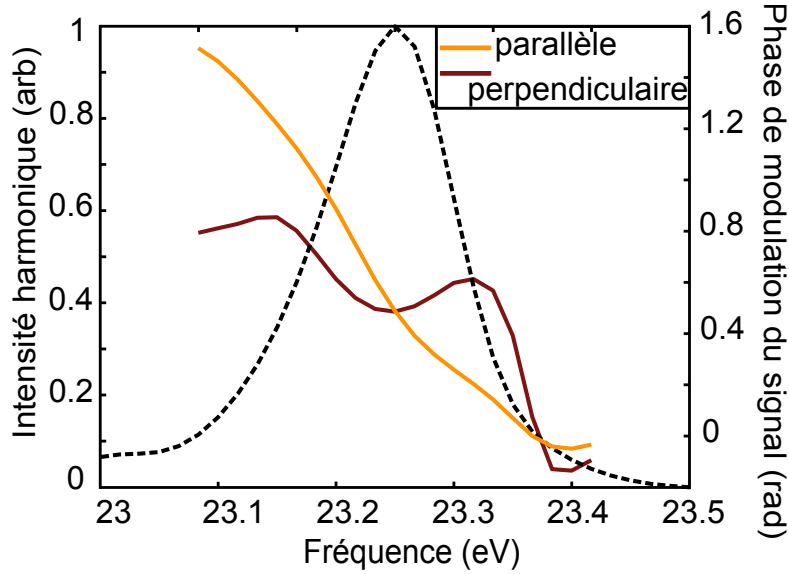


FIGURE 2.15 – Résolution spectrale de la phase relative des modulations temporelles du signal de l'harmonique 15 en configuration parallèle et perpendiculaire.

Pour chaque composante spectrale, nous avons résolu la phase relative des modulations temporelles du signal harmonique. Il s'agit de la phase à l'origine des modulations temporelles du mode ν_3 du signal harmonique auquel on a soustrait la phase théorique. La première est la phase de la composante oscillante de la transformée de Fourier temporelle. La seconde, la phase théorique, est calculée à l'aide des résultats des simulations, montrant que les maxima du signal harmonique sont attendus lorsque la molécule est étirée à un délai de $T_0/4 + nT_0$ avec T_0 , la période de vibration de la molécule. La phase relative, montrée en figure 2.15 est alors la différence de ces deux phases.

En regardant les fréquences élevées, on observe alors les fréquences émises en premières durant la génération d'harmoniques. À cet instant, l'effet de l'impulsion sonde a eu peu de conséquences sur l'état du système. La différence de phase est de 0 radians. Le maximum de signal harmonique attendu par la théorie aux délais $nT_0 + T_0/4$ est alors respectée (cf figure 2.3). En revanche, la phase des modulations du signal harmonique augmente linéairement lorsque les fréquences diminuent. Durant ce temps là, l'impulsion sonde est en train d'agir sur le système et la molécule continue à vibrer. À la fin de l'impulsion, vers les fréquences rouges, la phase des modulations est autour de 1,5 radians. On observe ainsi l'effet de la durée finie de l'impulsion sonde : le système change durant le processus de génération.

La figure (2.15) montre deux évolutions différentes de la phase suivant la configuration. En configuration parallèle, le déphasage sur 15 fs est d'environ 1,5 radians. Il provient de deux contributions :

- des délais différents entre l'impulsion pompe et l'aile bleue et rouge de l'impulsion de génération.

- de l'influence de l'impulsion sonde sur la dynamique du paquet d'ondes. Elle déphase les oscillations (voir la partie, simulations avec effets de la sonde).

En changeant la polarisation relative de l'impulsion pompe et sonde, on peut donner des valeurs quantitatives de chaque contribution. En configuration perpendiculaire, l'évolution de la phase de modulation du signal est moindre. Nous avons expliqué que dans ce cas, l'impulsion sonde affecte peu la dynamique du système moléculaire. Le seul effet responsable est la durée finie de l'émission harmonique. Une oscillation complète de la molécule de N_2O_4 soit 130 fs est représentée par 2π . Nous pouvons estimer que 15 fs (la durée du processus de génération d'harmoniques) correspond à environ 1 radian. Cette valeur est en accord avec $\Delta\phi_{\text{perp}}$ obtenu : 1 radian. La quantité supplémentaire $\Delta\phi_{\text{para}} - \Delta\phi_{\text{perp}} = 0,5$ radian est attribuée à la modification de la dynamique causée par l'impulsion sonde dans le cas parallèle. Cette valeur de déphasage causée par l'impulsion sonde est en accord avec la valeur théorique de 0,4 radians trouvée avec les simulations (effet de l'impulsion sonde).

Cette analyse nous a donc permis d'évaluer l'influence de l'impulsion sonde sur le système dans les deux configurations et les résultats trouvés sont en accord avec les simulations.

Aujourd'hui, les études spectroscopiques portent sur des dynamiques réactionnelles de plus en plus courtes (de l'ordre de la femtoseconde). Les harmoniques d'ordre élevé ont un fort potentiel pour sonder ces dynamiques. Il est donc indispensable de maîtriser la perturbation du système moléculaire induite par l'impulsion de génération. L'effet de l'impulsion sonde devra être d'autant plus pris en compte que l'échelle de temps de la réponse moléculaire est de l'ordre de la durée de l'impulsion sonde. Nous avons développé une technique d'analyse mettant en évidence, sur une échelle femtoseconde, l'effet de l'impulsion de génération. Cette analyse présente plusieurs intérêts. D'une part, la résolution temporelle est augmentée puisque nous résolvons la dynamique vibrationnelle sur une échelle de temps de 10-15 fs et d'autre part, nous quantifions l'effet de l'impulsion de génération. Ce concept général peut être appliqué à toutes les expériences de spectroscopie harmonique.

Analyse des signaux harmoniques paires et impaires

Jusqu'à présent, à l'aide des résultats expérimentaux, nous avons révélé les paramètres influençant ces oscillations harmoniques : l'intensité pompe et sonde. Pourtant, l'origine des fortes modulations harmoniques observées n'est pas encore expliquée. Cela nécessite un contrôle fin de la génération d'harmoniques. Dans cette partie, nous expliquerons la technique expérimentale qui nous a permis de découpler les étapes du processus de génération d'harmoniques : la génération d'harmoniques à deux couleurs.

Explication de la technique à 2ω : modèle en trois étapes À l'aide du modèle en trois étapes, montrons comment les harmoniques paires sont émises. On se référera à la figure (2.16).

Les champ de génération est composé :

- d'un champ de génération de longueur d'onde 800 nm et de période optique T_0 .
- d'un champ perturbateur de longueur d'onde 400 nm et de période optique $T_0/2$. Ce champ est polarisé perpendiculairement au champ infrarouge. Ce dernier, à lui seul ne peut pas générer d'harmoniques.

Lorsque l'amplitude du champ infrarouge est maximale ou minimale, l'amplitude du champ laser perturbateur, de période optique deux fois plus rapides est alors toujours

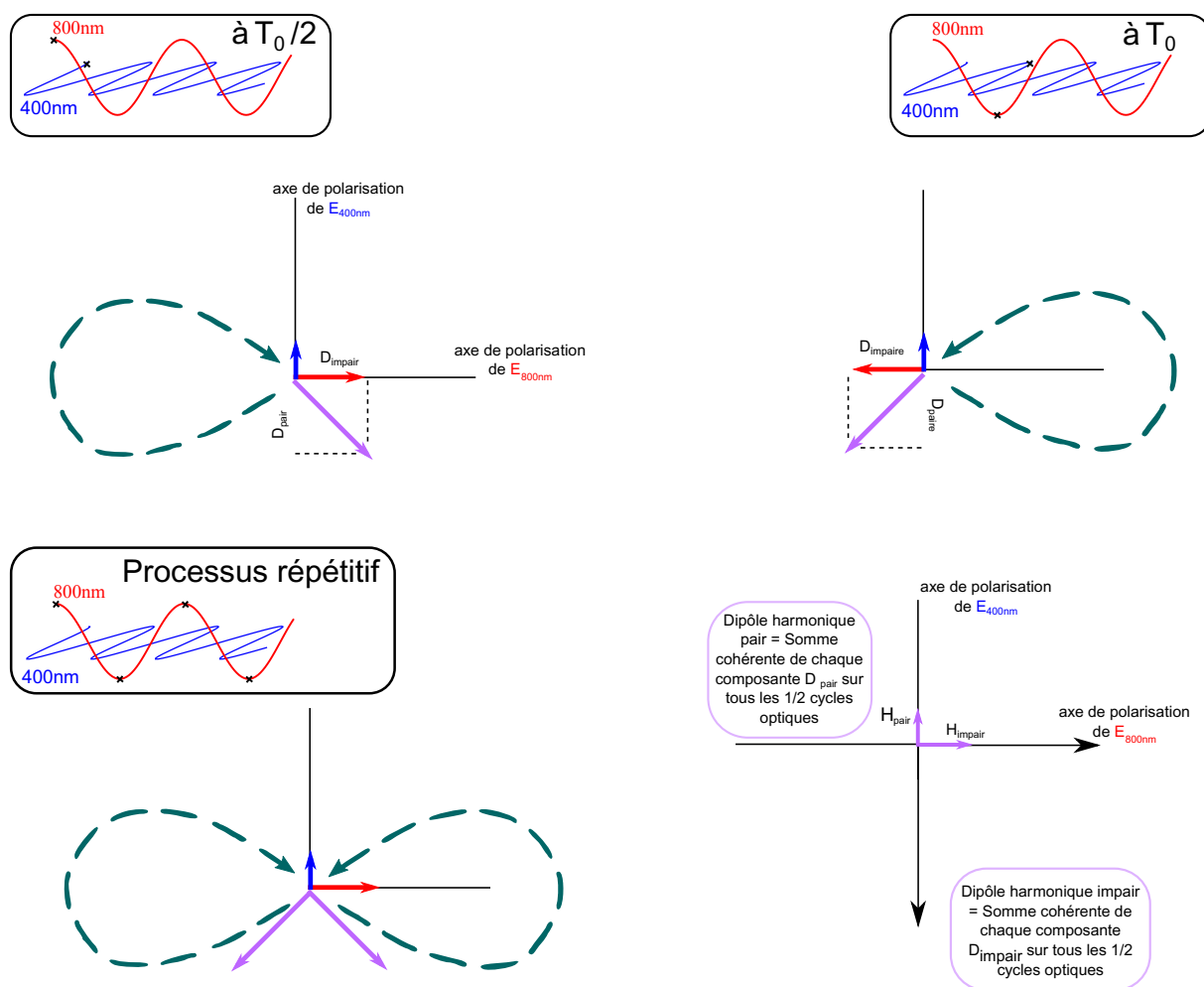


FIGURE 2.16 – Schématisation du processus de génération d’harmoniques à deux couleurs. La symétrie du milieu est brisée.

maximale. Tous les demis cycles optiques, l'interaction change alors de signe selon l'axe de polarisation du 800 nm et garde le même signe selon l'axe du 400 nm. Nous pouvons alors faire une analogie avec la génération d'harmoniques en polarisation elliptique (présentée au chapitre 1). Comme pour ce mécanisme, l'ajout d'un champ perturbateur, de fréquence double, courbent aussi les trajectoires électroniques. Une différence notable par rapport à la génération d'harmoniques elliptiques est que l'électron revient toujours du même côté.

Cette brisure de symétrie est responsable de la génération d'harmoniques paires et impaires.

Pour des raisons de symétrie, les harmoniques paires générées seront alors polarisées comme le champ perturbateur et les harmoniques impaires auront la même polarisation que le champ fondamental. L'analyse du signal provenant des harmoniques paires et impaires donnent alors accès à plus d'informations : nous mesurons les deux projections différentes du dipôle harmonique. Cette propriété a déjà été utilisée dans le cas d'orbitales atomiques [Shafir 09] ou de molécule statiques. Notre travail constitue sa première utilisation pour des études de type pompe-sonde. Nous contrôlons simultanément les degrés de liberté électroniques de la molécule via le champ perturbateur à 2ω et nucléaires via l'excitation vibrationnelle.

Signaux expérimentaux des harmoniques paires et impaires La figure (2.17) montre l'évolution du signal des harmoniques paires et impaires en fonction du délai pompe-sonde des harmoniques 13 et 14. Les deux signaux oscillent pratiquement en phase dans le cas parallèle, ils sont clairement en opposition de phase quand les polarisations des impulsions pompe et sonde sont orthogonales. Pour vérifier si cet effet persiste pour les autres ordres harmoniques, on a présenté la phase relative (comme dans la section 2.3.2) pour tous les ordres harmoniques. Quand l'angle relatif entre pompe et sonde augmente, les harmoniques paires sont de plus en plus déphasées alors que les harmoniques impaires ne sont pas affectées. En configuration perpendiculaire, le déphasage de π entre les harmoniques paires et impaires est systématique. N'oublions pas qu'il s'agit de deux composantes du dipôle harmonique. Pour une configuration moléculaire donnée, une des composantes est maximale pendant que l'autre composante donne un signal harmonique faible.

À ce niveau, l'étude théorique à deux dimensions du processus de génération d'harmoniques est nécessaire, elle permettrait d'accéder aux deux composantes du dipôle harmonique : paire et impaire. Deux origines sont possibles :

- ce déphasage peut être assigné à la participation d'un second canal d'ionisation B_{2g} , favorable à courte distance nucléaire. Deux canaux d'ionisation participeraient de manière alternative lors de la vibration de la molécule au mécanisme de génération d'harmoniques. L'émission des deux composantes du dipôle harmonique dépendrait alors de ces deux orbitales moléculaires. Les éléments de matrice de recombinaison en seraient affectés. Par conséquent, l'émission des harmoniques paires serait favorisée à des délais différents des harmoniques impaires.
- dans le cas où un seul canal ionique participe, le moment dipolaire harmonique peut être sensible à l'angle d'alignement moléculaire. Les deux composantes du dipôle sont alors sensibles à des géométries différentes de la molécule.

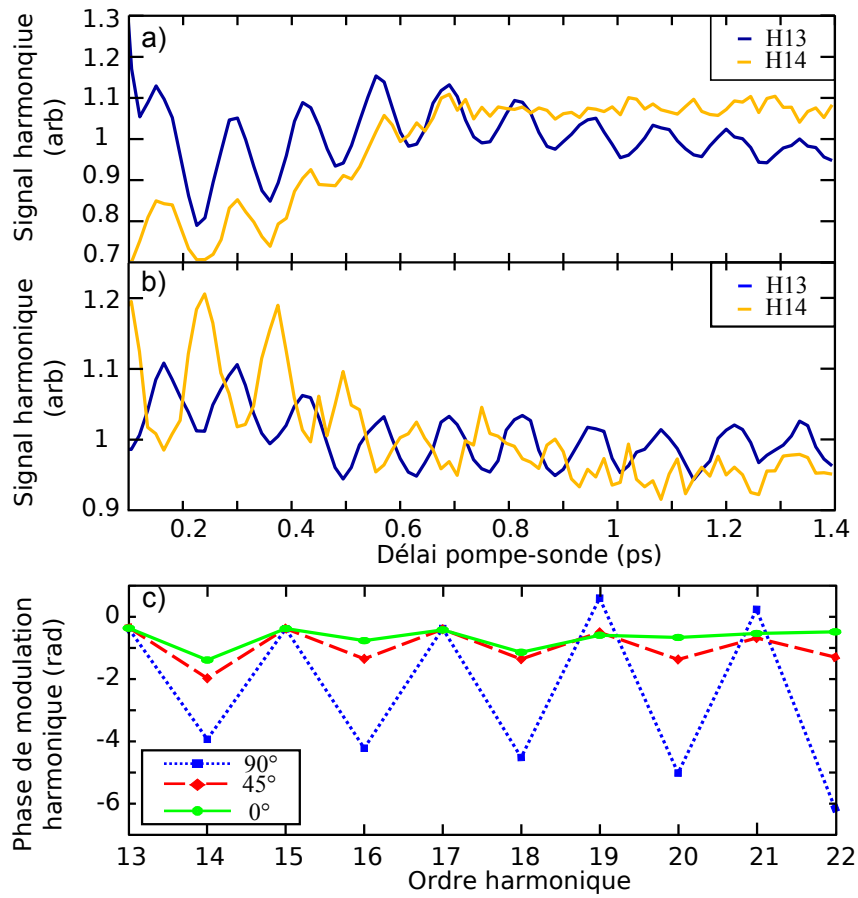


FIGURE 2.17 – Révélation de la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 pour les harmoniques paires et impaires. En configuration parallèle a) et perpendiculaire b). c) Phase relative du signal harmonique en fonction de l'ordre harmonique pour trois polarisations 0° , 45° , 90° .

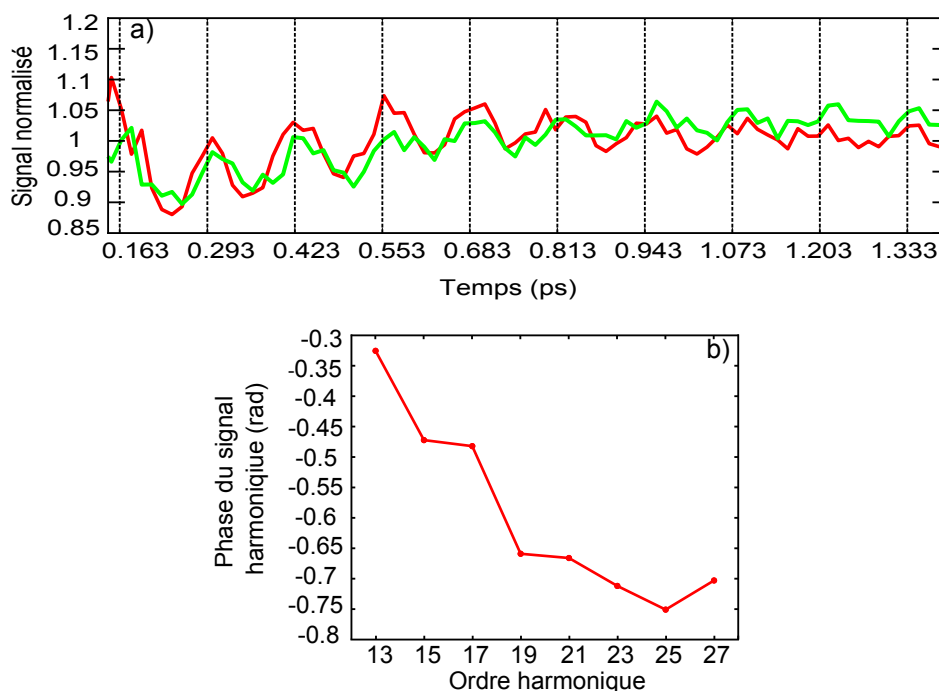


FIGURE 2.18 – Déphasage des signaux harmoniques pour deux harmoniques : 13 et 25. a) Représentation des signaux harmoniques en fonction du délai pompe-sonde. b) Déphasage de la phase du mode de vibration du signal harmonique par rapport au signal théorique de vibration à une intensité de génération de $1,8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ en configuration parallèle.

Déphasage des différents signaux harmoniques

À travers ces études et simulations, nous voyons que l'étude de dynamiques moléculaires par spectroscopie harmonique est aussi riche d'informations que complexe. Nous montrons maintenant une autre quantité extraite de nos données expérimentales qui illustre à quel point le processus harmonique est sensible aux dynamiques initiées avec une bonne résolution temporelle.

La figure 2.18 a), représente l'évolution du signal harmonique en fonction du délai pompe-sonde pour deux harmoniques : 13 et 25. Les lignes verticales représentent les délais pompe-sonde pour lesquels la molécule est étirée. Le premier délai est à 163 fs puis tous les 130 fs après. Les maxima du signal harmonique pour l'harmonique 13 ou 25 ne coïncident pas avec ces délais. Un léger décalage temporel des oscillations est visible. Nous avons voulu quantifier ce décalage tracé en figure 2.18 b). La phase relative du signal harmonique par rapport aux délais théoriques est une fonction linéaire avec l'ordre harmonique. Plus l'harmonique est élevée, plus le décalage temporel est important. Jusqu'alors, aucun autre travail n'avait mis en exergue l'étude de la phase des oscillations harmoniques dans l'étude des dynamiques de N_2O_4 .

Lors de la génération d'harmoniques, les molécules vues par l'impulsions sonde sont dans le même état. Ce n'est donc pas l'impulsion pompe qui est responsable. La réponse est dans le processus de génération lui-même. L'étape d'ionisation, quasi-instantanée, est identique pour toutes les harmoniques. La distinction des différentes harmoniques est due à l'énergie accumulée par l'électron dans le continuum et à la variation plus grande des

temps de recombinaison. L'origine de ces déphasages peut s'expliquer par des modulations du dipôle de recombinaison suivant l'ordre harmonique.

Le signal harmonique est alors maximal pour des délais différents suivant l'harmonique concernée.

Cette observation nous amène à nous interroger sur l'influence au cours d'un demi-cycle optique de dynamiques autre que celles de la dynamique vibrationnelle de la molécule neutre N_2O_4 .

L'émission harmonique peut être influencée par la dynamique de l'ion. Des calculs sur cette dynamique sont décrits en section 2.4.

2.4 Perspectives et origines possibles de la sensibilité des harmoniques aux dynamiques moléculaires

2.4.1 Dynamique de l'ion

Lors d'études de dynamiques ultra rapides, il est nécessaire de prendre en compte chaque étape du processus de génération d'harmoniques. Dans ce mécanisme, la molécule est ionisée par effet tunnel. Souvent, nous considérons que l'atome ou la molécule parent est dans le même état à l'instant d'ionisation et de recombinaison. Pourtant, durant l'excursion de l'électron dans le continuum, l'état parent peut évoluer, l'électron ne recombine pas alors exactement sur le même état. En effet, lors de l'ionisation tunnel, l'ion créé peut être excité vibrationnellement. Durant le temps d'excursion de l'électron dans le continuum, ce paquet d'ondes vibrationnelles ionique peut alors évoluer.

Cette dynamique de l'ion, peut alors affecter en phase et en amplitude l'émission harmonique. Les temps de propagation dont nous parlons sont de l'ordre de 1 à 3 fs, suivant la longueur d'onde de génération. Cette effet sera donc significatif si les périodes vibrationnelles sont très courtes ou dit autrement pour des états vibrationnels fortement excités. Des calculs analytiques et quantiques ont montré le rôle de l'évolution du paquet d'ondes ionique durant moins d'un 1/2 cycle optique sur l'émission harmonique.

Pour mettre en évidence ces effets, la quantité extraite de ces calculs est la fonction d'autocorrélation : il s'agit du recouvrement spatial entre la fonction d'onde électronique du neutre (à l'instant d'ionisation t') et la fonction d'onde électronique de l'ion à l'instant de recombinaison t .

$$\mathcal{F}_N(t - t') = \int dR \Psi_n^*(R, 0) \Psi_{ion}(R, t - t') \quad (2.16)$$

Manfred Lein a développé un modèle quantique de génération d'harmoniques et calcule la dynamique de l'ion au cours d'un demi cycle optique du champ laser générateur [Lein 05], [Chirilă 06]. Il montre que l'amplitude et la phase de l'émission harmonique sont sensibles aux dynamiques vibrationnelles ioniques pour des molécules de H_2 et D_2 . La réponse des deux isotopes n'est pas la même. Par une approche purement analytique, Serguei Patchkovskii calcule l'effet des dynamiques vibrationnelles de l'ion pour un grand nombre de molécules dans leur état fondamental [Patchkovskii 09]. Les différentes évolutions dépendent des courbes de potentiel de la molécule neutre et de l'ion. Plus leurs caractéristiques

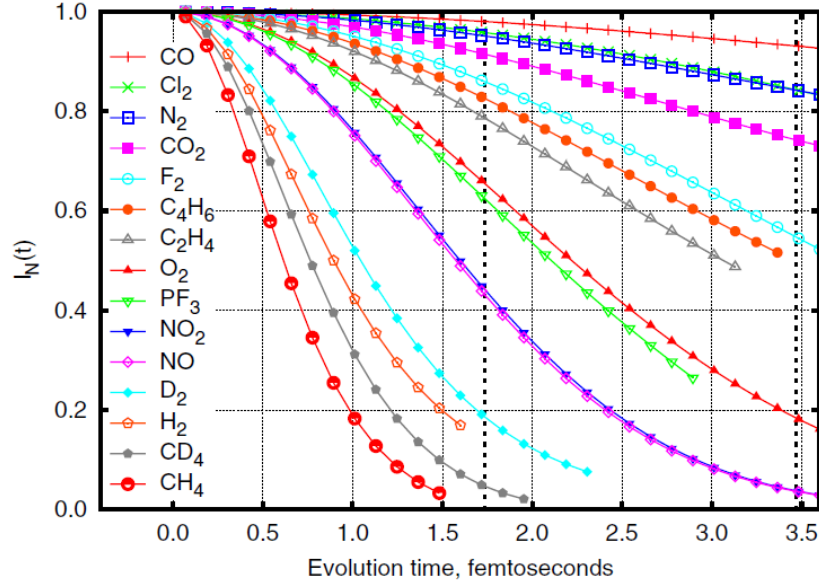


FIGURE 2.19 – Module au carré de la fonction d'autocorrélation $I_N(t-t') = |\langle \Psi_n(R, 0) | \Psi_{ion}(R, t-t') \rangle|^2$ ($\mathcal{F}_N = \langle \Psi_n(R, 0) | \Psi_{ion}(R, t-t') \rangle$) en fonction du temps d'évolution de l'électron dans le continuum, [Patchkovskii 09]

sont différentes (distance d'équilibre, forme du puits de potentiel...), plus le paquet d'ondes vibrationnelles ionique se déplace au cours du temps (cf figure 2.19).

2.4.2 Modélisation de la génération d'harmoniques d'ordre élevé

Dans le calcul quantique utilisé par [Lein 05], le dipôle harmonique, incluant la dynamique de l'ion créé, a une expression légèrement modifiée par rapport à celle que l'on a vu au chapitre 1. En utilisant le modèle de Lewenstein [Lewenstein 94] (approximation SFA et non Born-Oppenheimer), le dipôle harmonique modifié s'écrit :

$$D_x(t) = 2i \int_0^t dt' E(t') \mathcal{F}_N(t-t') \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \bar{d}_x^*[\mathbf{p} + A(t)] \bar{d}_x[\mathbf{p} + A(t')] e^{-iS_e(\mathbf{p}, t, t')} + c.c \quad (2.17)$$

Il se décompose comme :

- $E(t') \bar{d}_x[\mathbf{p} + A(t')]$ décrit l'amplitude de probabilité de l'ionisation tunnel.
- L'action semi-classique $S_e(\mathbf{p}, t, t') = \int_{t'}^t dt'' [\mathbf{p} + A(t'')]^2/2 - E_0$ décrit la phase accumulée par la molécule neutre durant la propagation de l'électron. E_0 est l'énergie de l'état fondamental de la molécule neutre.
- À l'instant t , l'électron du continuum recombine sur la molécule parent. Le paquet d'ondes électronique est décrit par une onde plane. Le dipôle de recombinaison est donné par : $\bar{d}_x^*[\mathbf{p} + A(t)]$.
- La fonction d'autocorrélation, d'expression complexe, $\mathcal{F}_N(t-t')$ intervient dans l'expression du dipôle harmonique.

Elle est définie comme :

$$\mathcal{F}_N(t - t') = \int dR \Psi_n^*(R, 0) \Psi_{ion}(R, t - t') \quad (2.18)$$

Dans ce modèle, la fonction d'onde du neutre $\Psi_n^*(R, 0)$ est celle de l'état fondamental prise au temps d'ionisation t' pris comme origine du temps. $\Psi_{ion}(R, t - t')$ est la fonction d'onde ionique qui évolue entre l'instant d'ionisation t' et de recombinaison t . Pour la molécule de N_2O_4 , aucune étude antérieure n'a pris en compte cet effet pour le calcul du dipôle harmonique. Au CELIA, prochainement, des calculs de dipôle harmonique devraient aboutir. Pour l'instant, nous n'avons calculé que la fonction d'autocorrélation. Pour ce faire, nous avons modifié le code de résolution de l'équation de Schrödinger à 1D que nous avons présenté plus tôt dans ce chapitre. Ces premiers résultats sont essentiels à la compréhension de la dynamique de l'ion durant le mécanisme de génération d'harmoniques et nécessaires pour le calcul du dipôle (eq. 2.17).

Dans une première partie, nous expliquerons comment obtenir la fonction $\mathcal{F}_N(t - t')$, puis nous comparerons nos résultats avec ceux de [Patchkovskii 09]. Enfin, nous expliquerons quels sont les paramètres qui influencent l'évolution temporelle de cette fonction.

Obtention de la fonction d'autocorrélation

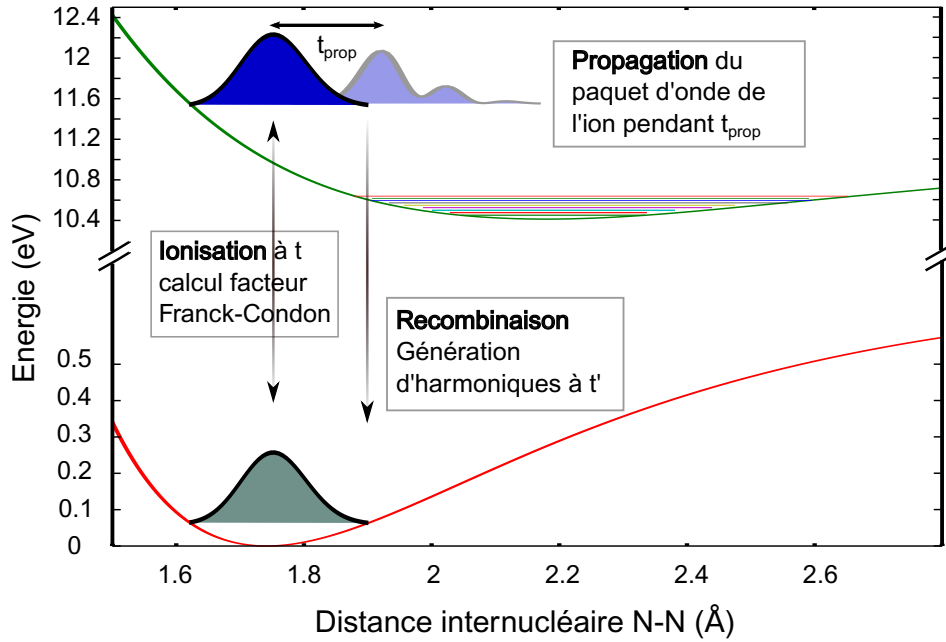


FIGURE 2.20 – Schéma des différentes étapes du calcul de la fonction d'autocorrélation.

La figure 2.23 illustre les différentes étapes du calcul pour obtenir la fonction d'autocorrélation \mathcal{F}_N . Au préalable, nous devons calculer les énergies des états vibrationnels de l'ion et les vecteurs propres associés. Nous les obtenons en résolvant dans un premier temps l'équation 2.19.

$$\mathcal{H}_{ion} |\Phi_{ion}(R)\rangle = E_i |\Phi_{ion}(R)\rangle \text{ avec } \mathcal{H}_{ion} = -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{ion}(R) \quad (2.19)$$

Ces quantités, maintenant connues, nous pouvons calculer la fonction d'autocorrélation.

La première étape définit le temps d'ionisation : t' . Le paquet d'ondes du neutre (égal à $|\phi_0\rangle$ pour des molécules dans leur état fondamental) est projeté sur les états propres de l'ion. Nous obtenons alors les facteurs de Franck-Condon : $C_{\nu'}^I$

$$C_{\nu'}^I = \langle \Phi_{\nu'}(R) | \Psi_n(R, 0) \rangle = \langle \phi_{\nu'}^I | \phi_0^N \rangle \quad (2.20)$$

La seconde représente l'évolution du paquet d'ondes nucléaire de l'ion durant l'étape de propagation : typiquement de 1 à 1,8 fs (pour une longueur d'onde de génération de 800 nm). L'évolution du paquet d'ondes nucléaire ionique s'obtient en résolvant l'équation 2.21.

$$i \frac{\partial |\Psi_{ion}(R, t)\rangle}{\partial t} = \mathcal{H}_{ion} |\Psi_{ion}(R, t)\rangle \quad (2.21)$$

La fonction d'onde ionique s'exprime alors comme :

$$|\Psi_{ion}(R, t)\rangle = \sum_{\nu'} C_{\nu'}^I |\Phi_{\nu'}(R)\rangle e^{-jE_{\nu'}(t-t')} \quad (2.22)$$

Durant l'excursion de l'électron dans le continuum, le paquet d'ondes vibrationnelles excité de l'ion évolue et se propage. Enfin, la dernière partie du calcul correspond à l'étape de recombinaison et définit le temps de recombinaison t . Il décrit la gamme d'énergie des harmoniques générées. Les ordres harmoniques faibles sont représentés par un temps de propagation court d'une femtoseconde. Les harmoniques plus élevées (proche de la coupure à 800 nm) sont générées après un temps de propagation de 1,5 fs.

La fonction d'autocorrélation est alors le recouvrement spatial entre la fonction d'onde de l'état neutre à l'instant d'ionisation et la fonction d'onde de l'ion à l'instant de recombinaison.

Module au carré de la fonction d'autocorrélation

Comme décrit plus haut, l'émission harmonique est modifiée en amplitude et en phase à cause de la propagation du paquet d'onde vibrationnel de l'ion créé. Cette modification est prise en compte dans le calcul du dipôle harmonique par un terme supplémentaire : la fonction d'autocorrélation. Elle est la signature de la dynamique vibrationnelle de l'ion. Nous l'avons représenté pour deux systèmes H_2 et N_2O_4 en figure 2.21.

Pour H_2 , les courbes de potentiel de l'ion et du neutre ont été calculées avec GAMESS. L'étude de la fonction d'autocorrélation de H_2 permet de valider le code TDSE que nous utilisons. Comparons avec le modèle de l'oscillateur harmonique de [Patchkovskii 09]. La figure 2.21 a) montre le module au carré de $\mathcal{F}_N : I_N(t)$ pour le modèle de l'oscillateur harmonique (cercles oranges, [Patchkovskii 09]) et notre modèle (ligne orange). L'accord est satisfaisant. L'amplitude décroît rapidement avec le temps de propagation de l'électron. Comme la molécule est légère, sa dynamique est rapide et la décorrélation entre les paquets d'ondes ionique et neutre augmente. Cette comparaison assure la validité du code.

Pour N_2O_4 , aucun calcul n'a été fait. Avec notre code, nous avons représenté le module au carré de \mathcal{F}_N . Ici, la molécule n'est pas excitée, elle est considérée dans l'état vibrationnel fondamental. La quantité décroît moins vite que pour H_2 , mais évolue tout de même avec le temps de propagation de l'électron (voir la figure 2.21 a). Pour comprendre cette évolution,

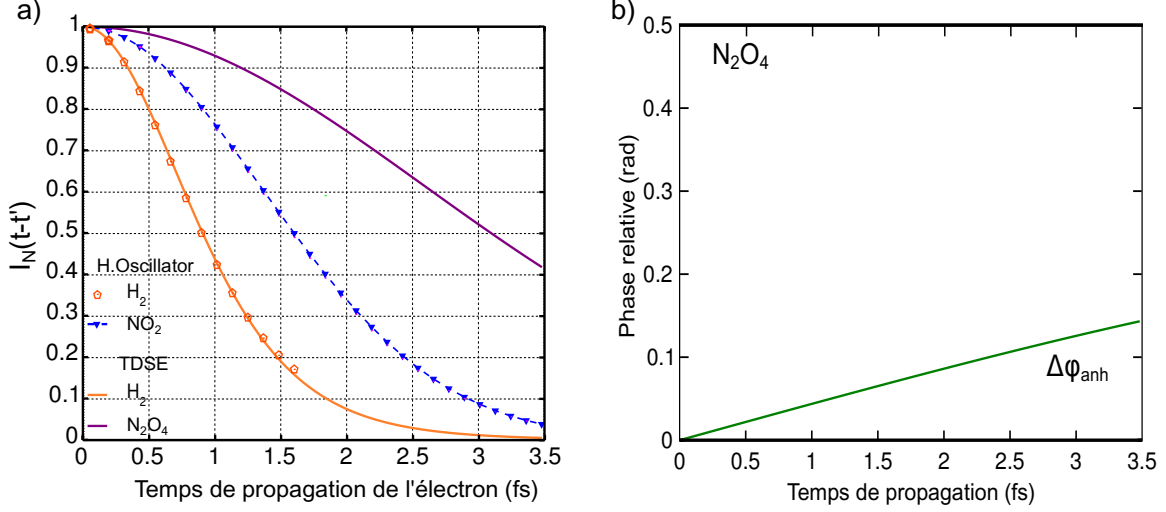


FIGURE 2.21 – Représentation de l’amplitude et de la phase de la fonction d’autocorrélation pour le système moléculaire : H_2

nous avons représenté en figure 2.22, les niveaux vibrationnels peuplés du cation au moment de l’ionisation. Les courbes de potentiel du neutre et de l’ion sont très décalées l’une par rapport à l’autre suivant R . L’ionisation, supposée verticale, se produit de E_0 (l’énergie de l’état fondamental) vers les différents E_{ion} . À la distance d’équilibre (1,77 Å), les états ioniques peuplés par Franck-Condon sont des niveaux fortement excités vibrationnellement (voir figure 2.24). Ils ont des énergies vibrationnelles de 0,5 eV au dessus du fond du puit de potentiel de l’état cationique. Par conséquent, durant quelques femtosecondes, le paquet d’ondes vibrationnelles évolue et le recouvrement spatial entre la fonction d’onde du neutre et de l’ion est plus faible.

Phase de la fonction d’autocorrélation

Pour comprendre les modulations de l’amplitude et de la phase de la fonction d’autocorrélation, nous avons développé son expression analytique. Elle s’écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_N(t-t') &= \int dR \Psi_n^*(R, 0) \Psi_{ion}(R, t-t') \\ \mathcal{F}_N(t-t') &= \sum_{\nu'} |C_{\nu'}|^2 e^{(-jE_{\nu'}(t-t'))} \\ \mathcal{F}_N(t-t') &= \underbrace{e^{(-j(I_p+E_0)(t-t'))}}_{\Delta\phi_{class}} \sum_{\nu'} |C_{\nu'}|^2 \underbrace{e^{(-j\Delta E_{\nu'}(t-t'))}}_{\Delta\phi_{ion}}\end{aligned}\quad (2.23)$$

avec I_p le potentiel d’ionisation de la molécule. $E_{\nu'}$ sont les énergies des états vibrationnellement excités de l’ion. E_0 est l’énergie de l’état fondamental du neutre. Nous pouvons réécrire les énergies des états ioniques en décalant l’origine des énergies, soit $E_{\nu'} = I_p + E_0 + \Delta E_{\nu'}$. Ainsi, $\Delta E_{\nu'}$ représente les différents états vibrationnels ioniques peuplés autour de l’énergie $I_p + E_0$.

La phase totale du dipôle harmonique est alors la somme de l’action $\Delta\phi_{class} \approx (E_0 + I_p)(t-t')$ (phase habituellement rencontrée) et de celle de la dynamique vibrationnelle

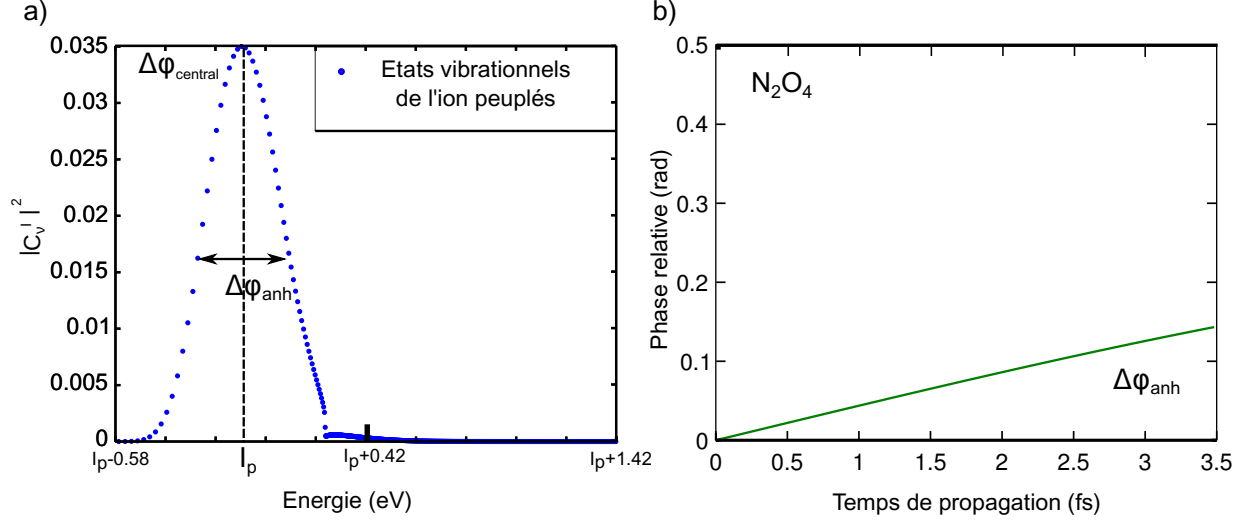


FIGURE 2.22 – a) États vibrationnels peuplés de l'ion (N_2O_4) peuplés. La distribution est centrée autour de I_p , le potentiel d'ionisation et de largeur à mi-hauteur de 0,5 eV. b) Contribution de la phase $\Delta\phi_{anh}$ de la fonction d'autocorrélation.

$\Delta\phi_{ion}$.

Pour comprendre l'origine des modulations de la phase de la fonction d'autocorrélation, nous pouvons prendre le cas simple d'un potentiel harmonique.

Dans ce cas là, l'écart en énergie entre deux états vibrationnels consécutifs est $\hbar\omega$.

À l'instant d'ionisation, plusieurs états vibrationnels sont peuplés. Pour le cas d'un potentiel harmonique, la distribution des énergies vibrationnelles est centrée autour de l'état le plus peuplé et est de forme gaussienne.

Il apparait deux contributions à $\Delta\phi_{ion}$:

- La première contribution est en préfacteur. Il s'agit de l'état vibrationnel le plus peuplé.
- la seconde est liée à la distribution en énergie des niveaux vibrationnels peuplés $\Delta\phi_{anh}$. Elle est généralement faible.

Dans le cas d'un potentiel harmonique, $\Delta\phi_{anh}$ s'annule. Il ne reste alors que la fréquence centrale, responsable des modulations de la phase de la fonction d'autocorrélation.

Dans notre modèle, les courbes de potentiels sont calculées et prennent en compte l'anharmonicité du potentiel, l'évaluation de la phase de la fonction d'autocorrélation est alors plus exacte.

2.4.3 Études dynamiques : Évolution de la fonction de corrélation en fonction du délai pompe-sonde

Cette première étude a permis de comprendre l'origine de la dynamique de l'ion initiée lors de l'ionisation de la molécule et son influence sur le mécanisme de génération dans un

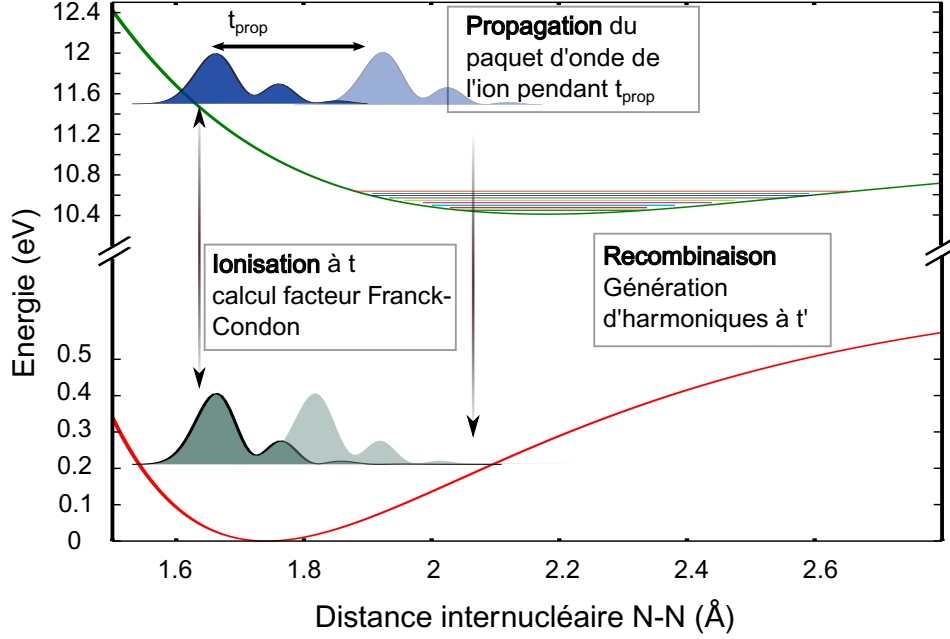


FIGURE 2.23 – Schéma des différentes étapes du calcul de la fonction de corrélation.

milieu non excité. Le dipôle harmonique va être modifié en amplitude et en phase par la fonction d'autocorrélation.

Or, le rayonnement harmonique est beaucoup utilisé pour sonder des dynamiques moléculaires. La molécule du neutre est alors en mouvement et sa dynamique est sondée à différents délais pompe-sonde. À chacun de ces délais sondés, lors de l'ionisation, un ion excité vibrationnellement peut être créé et lui aussi évoluer. La question qui se pose est alors : Comment change la dynamique de l'ion créée en fonction du délai pompe-sonde, c'est-à-dire en fonction de la géométrie de la molécule neutre ?

Pour faire un rapprochement entre nos résultats expérimentaux de type pompe-sonde et le modèle théorique que nous avons présenté, il requiert de légèrement le modifier. Maintenant, nous devons prendre en compte à la fois la dynamique ionique et celle du neutre. Les différentes étapes du calcul sont illustrées en figure (2.23) et chacune est détaillée ci-dessous.

Tout d'abord, réécrivons l'expression du dipôle harmonique.

$$D_x(t') = 2i \int_0^t dt' E(t') \mathcal{F}_{dyn}(t', t - t') \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} \bar{d}_x^*[\mathbf{p} + A(t)] \bar{d}_x(\mathbf{p} + A(t')) e^{-i \int_{t'}^t dt'' \{[\mathbf{p} + A(t'')]^2 / 2 - E_0\}} + c.c \quad (2.24)$$

- i) L'instant d'ionisation est défini à t' . Nous projetons le paquet d'ondes du neutre, qui dépend de l'instant d'ionisation (égal à $|\Psi_n(R, t')\rangle$ pour des molécules dans des états excités vibrationnellement) sur l'ion. Le calcul des facteurs de Franck-Condon donne les niveaux vibrationnels ioniques peuplés. Il apparaît un terme de phase constant

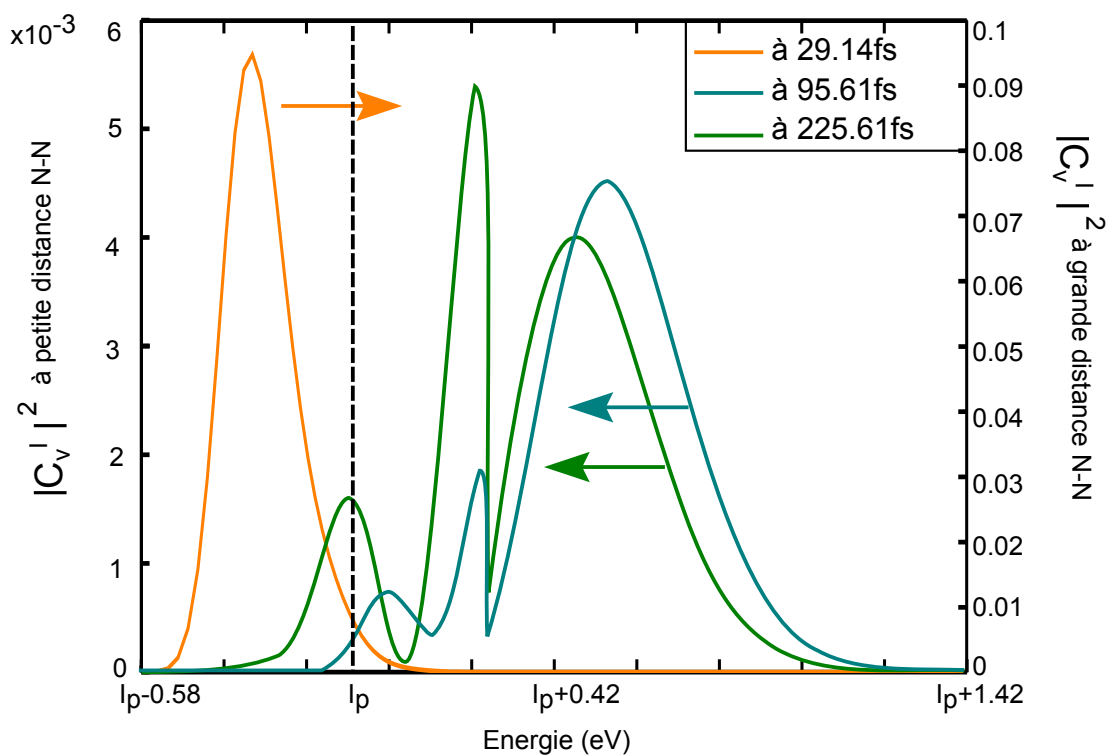


FIGURE 2.24 – Représentation des niveaux peuplés vibrationnels ioniques lors de l’ionisation. Les niveaux ne sont pas identiques lorsque le délai pompe-sonde varie.

relié à l'instant d'ionisation.

$$C_{\nu'}^I = \langle \Phi_{\nu'}(R) | \Psi_n(R, t') \rangle = \sum_q C_q^N \langle \phi_{\nu'}^I | \phi_q^N \rangle e^{-jE_q t'} \quad (2.25)$$

Ces coefficients vont changer avec le délai pompe-sonde, soit t' .

- ii) Le paquet d'ondes du cation $\Psi_{ion}(R, t)$ évolue durant le temps de propagation de l'électron dans le continuum comme décrit précédemment à l'équation 2.22.
- iii) Le paquet d'ondes de l'espèce neutre $\Psi_n(R, t)$ se déplace dû à la dynamique initiée par une autre impulsion laser : l'impulsion pompe (cf eq. 2.13).
- Ces deux fonctions d'onde évoluent jusqu'à l'instant de recombinaison $t - t'$.

La fonction de corrélation $\mathcal{F}_{N_{dyn}}(t', t - t')$ s'écrit alors :

$$\mathcal{F}_{N_{dyn}}(t', t - t') = \int dR \Psi_n^*(R, t') \Psi_{ion}(R, t - t') \quad (2.26)$$

L'évolution de la fonction de corrélation $\mathcal{F}_N(t', t - t')$ sera étudiée en fonction du délai pompe-sonde t' et de l'ordre harmonique, défini par le temps de propagation de l'électron dans le continuum $t - t'$. Nous regarderons deux quantités : le module au carré $I_{N_{dyn}}$ et la phase de la fonction de corrélation.

Étude dynamique du module au carré de l'amplitude de la fonction de corrélation

La figure 2.25 représente l'évolution du module au carré de l'amplitude de la fonction de corrélation pour un $t - t'$ donné sur plusieurs périodes vibrationnelles. $t - t'$ est choisi à 1 fs pour les ordres harmoniques dans le plateau et 1,5 fs pour les ordres harmoniques proche de la coupure (à 800 nm).

Plusieurs effets sont visibles :

- la fonction de corrélation décroît plus vite pour les harmoniques plus élevées. La conséquence est que l'intensité de l'émission harmonique sera plus faible pour des ordres élevés et plus forte pour les ordres bas. Cela semble en bon accord avec les résultats expérimentaux.
- On observe une double modulation. L'amplitude est maximale tous les 65 fs. À chaque point de rebroussement, là où l'énergie potentielle est maximale, la vitesse du paquet d'ondes vibrationnelles est bien sûr nulle puis change de signe. Comme il bouge peu, la corrélation entre le paquet d'ondes ionique et du neutre est forte.
- De plus, les modulations des harmoniques ne sont pas parfaitement en phases. Progressivement, sur plusieurs périodes vibrationnelles, la fonction de corrélation pour les différents ordres harmoniques est déphasée.

Ainsi l'amplitude de la fonction de corrélation change en amplitude et en phase en fonction de l'ordre harmonique et est modulée à une période de 65 fs. Les modulations sont en phase avec les modulations du signal harmonique.

Étude de la phase de la fonction de corrélation

L'évolution temporelle de la phase de la fonction de corrélation est montré en figure 2.25 b). Les oscillations observées sont en phase avec les modulations du signal harmonique

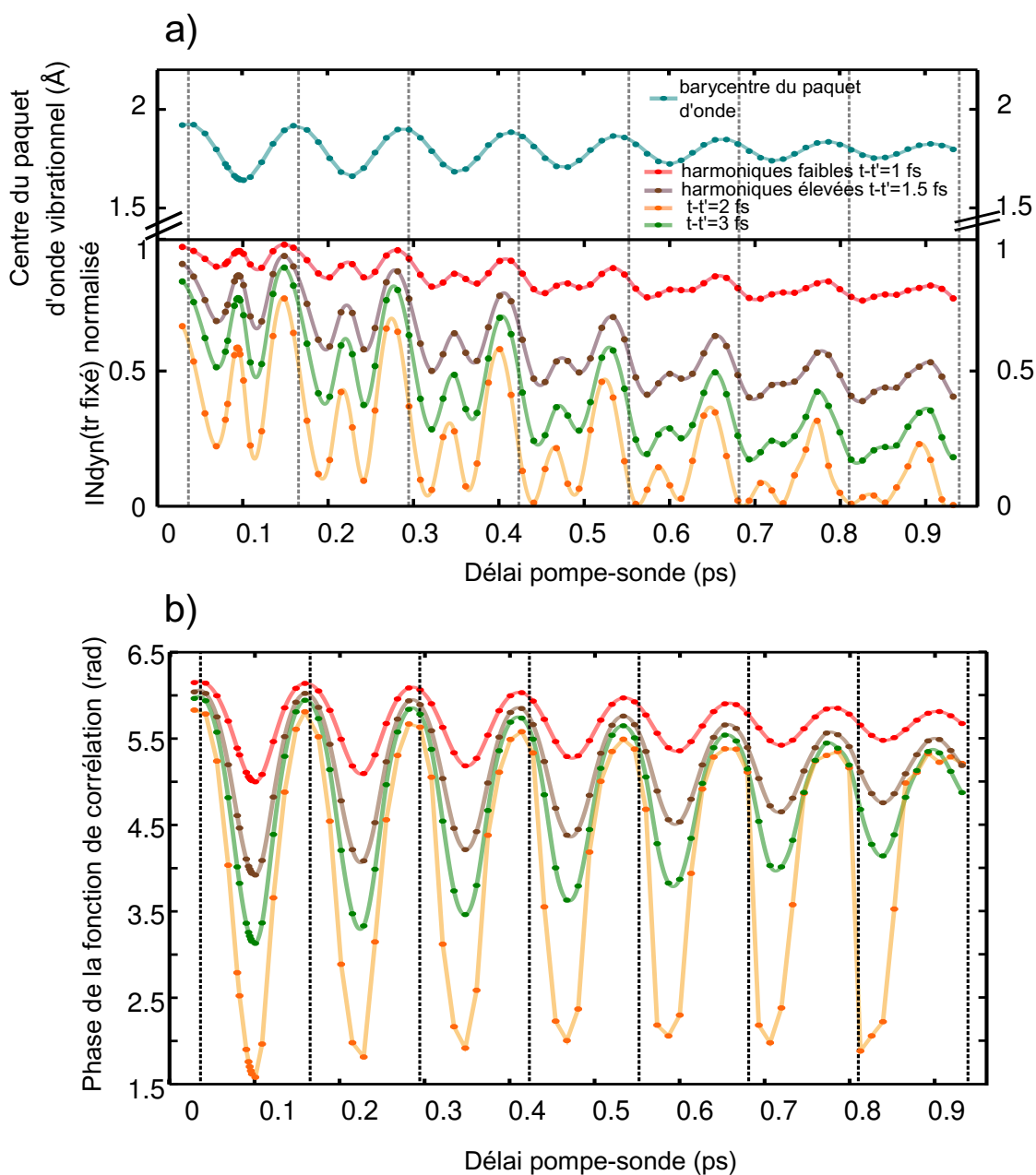


FIGURE 2.25 – a) Évolution de l'amplitude de la fonction de corrélation au cours du délai pompe-sonde. En insertion, est montré l'évolution du barycentre du paquet d'ondes vibrationnelles du neutre au cours du délai pompe-sonde. b) Évolution de la phase de la fonction de corrélation au fonction du délai pompe-sonde. Différentes harmoniques sont montrées. $t-t'=1$ fs correspond aux harmoniques générées dans le plateau. 1,5 fs proche de la coupure. 3,47 fs est la coupure pour une longueur d'onde de génération à 1600 nm.

expérimental. Les modulations sont de l'ordre de 1 radian aux faibles délais pompe-sonde (pour $t-t'=1$ fs) puis décroissent. Elles sont plus fortes pour des ordres harmoniques plus élevés.

Pour comprendre l'origine de ces modulations de phase. Nous avons tracé, pour trois délais pompe-sonde particuliers, les états vibrationnels ioniques peuplés lors de l'ionisation en figure 2.24. Ces délais pompe-sonde sont les mêmes que ceux des simulations en figure 2.11. Nous les avons choisi car :

- à 29,14 fs, l'interaction de l'impulsion pompe est terminée. La molécule du neutre est excitée et est étirée.
- à 95,61 fs, la molécule est compressée et le paquet d'ondes est localisé.
- à 225,61 fs, la molécule est compressée mais le paquet d'ondes commence à s'étaler.

Nous voyons que suivant la géométrie de la molécule, les états vibrationnels peuplés ne sont pas les mêmes. Pratiquement, un écart en énergie d'un eV sépare ces niveaux. C'est cette différence d'énergie qui induit des modulations de la phase de la fonction de corrélation de plus de 1 radians. Au cours du délai pompe-sonde, ces modulations diminuent car le paquet d'ondes est moins localisé, l'écart en énergie vibrationnelle est alors réduit.

En conclusion, l'étude en fonction du délai pompe-sonde montre que l'effet de la dynamique de l'ion n'est pas négligeable et induit de très fortes modulations de la phase de la fonction de corrélation.

Ce sont ces données qui nous ont amené à poursuivre l'étude des dynamiques vibrationnelles de N_2O_4 , une expérience devrait être réalisée l'année prochaine pour corroborer ce travail théorique par des résultats expérimentaux.

Pour cela, le montage expérimental proposé serait une expérience de génération d'harmoniques à deux couleurs. La particularité serait de générer des harmoniques d'ordre élevé à deux couleurs où les champs générateurs sont polarisés parallèlement entre eux. Cette technique permet de contrôler la longueur des trajectoires de l'électron dans le continuum d'un demi cycle à l'autre. Ainsi, elle permettrait d'être sensible à la dynamique de l'ion.

Une autre perspective est d'améliorer l'étape d'ionisation dans le code utilisé, nous pouvons inclure la probabilité d'ionisation en fonction de R , qui a été calculé par [Spanner 12]. Lors du calcul des facteurs de Franck-Condon calculés comme une projection sur l'ion pour chaque R fixe, on ajoute une dynamique liée à la probabilité d'ionisation selon R . C'est l'approximation soudaine. Aucune phase d'ionisation n'est prise en compte mais cette étape permettrait tout de même de raffiner le modèle utilisé. Ces calculs ont été fait et montre toujours des modulations en phase et en amplitude de la fonction de corrélation. D'autres calculs doivent être lancés pour s'assurer de ces effets. Nous pourrions même envisager de prendre en compte l'influence de l'impulsion sonde sur la dynamique du système initiée.

2.5 Conclusions

Avec l'étude des dynamiques vibrationnelles de N_2O_4 par spectroscopie harmonique, nous avons complété et approfondi les précédents travaux qui avaient été réalisés.

Tout d'abord, nous avons décrit l'excitation par Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle qui décrit l'interaction du système avec l'impulsion pompe et l'effet de l'impulsion sonde (de génération d'harmoniques) lors de son interaction avec le système sondé.

Puis, nous avons mesuré l'effet de l'impulsion sonde sur la dynamique initiale en utilisant

les propriétés de la génération d'harmoniques (dérive de fréquence linéaire). Une nouvelle technique d'analyse est ainsi développée. L'utilisation de techniques expérimentales, comme la génération d'harmoniques à deux couleurs a permis de mesurer deux composantes du dipôle harmonique. Le signal des harmoniques paires oscille en opposition de phase seulement en configuration perpendiculaire. Cela pourrait être la manifestation d'un deuxième canal d'ionisation B_{2g} ou bien une réponse différente du moment dipolaire harmonique sensible à l'alignement moléculaire.

Des déphasages des modulations temporelles du signal entre harmoniques ont été observés et ont posé la question de l'influence de la dynamique de l'ion sur l'intensité et la phase de l'émission harmonique. Alors que la molécule est constituée de noyaux relativement lourds, une dynamique significative se déroule dans l'ion à l'échelle attoseconde entre ionisation et recombinaison. Cette dynamique dépend de la géométrie de la molécule, et donc du délai pompe-sonde. Ces résultats, montrant l'influence de la dynamique vibrationnelle femtoseconde du neutre sur la dynamique vibrationnelle attoseconde de l'ion, sont particulièrement inattendus et intéressants. Ils illustrent la richesse et la sensibilité de la spectroscopie harmonique. Il serait alors intéressant de confronter ces résultats théoriques à des résultats expérimentaux.

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIE HARMONIQUE D'UN SYSTÈME MOLÉCULAIRE POLYATOMIQUE : SF_6

Dans les chapitres précédents, nous avons évoqué les difficultés liées à l'interprétation du processus de génération d'harmoniques dans des systèmes moléculaires non linéaires. La génération d'harmoniques dans des systèmes polyatomiques se produit généralement via de multiples canaux d'ionisation, associés à l'ionisation de différentes orbitales. L'identification de ces canaux est un véritable défi pour la spectroscopie harmonique. Pour des molécules linéaires, comme CO_2 et N_2 , qui peuvent être alignées par une première impulsion laser, il est possible d'identifier les canaux d'ionisation responsables du processus d'ionisation. En effet, dans ce cas, la génération d'harmoniques qui se produit selon un axe d'ionisation préférentiel permet de sélectionner un nombre réduit de canaux d'ionisation dominants. Pour un système moléculaire comme N_2O_4 , la génération d'harmoniques est produite par un seul canal d'ionisation. Lors de l'étude dynamique de la molécule, nous avons vu qu'il apparaissait potentiellement plusieurs canaux d'ionisations impliqués dans le mécanisme de génération. Dans ce chapitre, nous étudions le processus de génération d'harmoniques pour un système polyatomique et non alignable SF_6 . L'enjeu est d'identifier et de résoudre les multiples canaux d'ionisation pouvant contribuer au processus de génération d'harmoniques. Pour ce faire, nous avons d'abord utilisé une technique de mesures en covariance appelé CRATI (Channel Resolved Above Threshold Ionization). Nous avons complété cette étude en caractérisant le plus complètement possible le champ XUV rayonné permettant ainsi d'identifier les canaux dominants, de discuter le rôle des résonances et de démontrer la réalisation d'une source XUV quasi circulairement polarisée.

3.1 Spectroscopie de SF_6

L'hexafluorure de soufre est une espèce de grande importance en chimie. Souvent pris comme exemple pour expliquer le phénomène d'opalescence critique, il reste à l'état gazeux à faible température. Ce gaz est non inflammable, non toxique ni corrosif et chimiquement inerte. La haute électronégativité des atomes de fluor lui confère de bonnes propriétés diélectriques. Dans l'industrie, il est utilisé entre autre pour la fabrication de semi-conducteurs et sert dans les disjoncteurs à haute tension comme isolant. Dans le milieu médical, on l'utilise pour ses propriétés de gaz inerte dans des opérations ophtalmologiques.

Il est de plus en plus présent dans l'atmosphère en raison du développement de l'industrie (augmentation de 7% par an). Sa durée de vie est d'environ 3200 ans. Il est étudié comme polluant en chimie de la haute atmosphère. Son potentiel de réchauffement climatique est 22800 fois supérieur au dioxyde de carbone, ce qui en fait potentiellement le plus puissant gaz à effet de serre. Néanmoins, sa contribution est seulement d'environ 0,3 %. Depuis 2005, le SF₆ est l'un des six composants contrôlés dans le cadre du protocole de Kyoto. De par sa longue durée de vie, il sert de gaz traceur significatif de l'évolution des phénomènes d'effets de serre.

3.1.1 Spectroscopie de SF₆

Les propriétés de haute électronégativité des six atomes de fluor de SF₆ rendent la spectroscopie de cette molécule très riche. La compréhension des processus d'ionisation tunnel et plus largement du processus de génération d'harmoniques sont très liés aux caractéristiques spécifiques de SF₆. Dans le prochain paragraphe, nous décrirons quelques unes de ces caractéristiques.

La configuration Hartree-Fock de l'état fondamental de SF₆ est :

$$\underbrace{(\dots)^{22}}_{\text{électrons de coeur}} \underbrace{(4a_{1g})^2 (3t_{1u})^6 (2e_g)^4 (5a_{1g})^2 (4t_{1u})^6 (1t_{2g})^6 (3e_g)^4 (1t_{2u}, 5t_{1u})^6 (1t_{1g})^6}_{\text{électrons de valence}} \underbrace{(6a_{1g})^0 (6t_{1u})^0 (2t_{2g})^0 (4e_g)^0}_{\text{non occupés}} \quad (3.1)$$

Chaque atome de fluor est représenté par une orbitale électronique p. Les quatre dernières orbitales de valence sont très proches en énergie et proche du seuil d'ionisation. De plus, on identifie quatre orbitales électroniques vides : $6a_{1g}$, $6t_{1u}$, $2t_{2g}$ et $4e_g$.

La figure 3.1 montre le spectre de photoélectrons obtenu par ionisation de SF₆ par un rayonnement à 40,8 eV (raie d'émission du spectre de HeII) [Holland 95]. Les quatre orbitales moléculaires les plus hautes occupées sont liés par moins de 3 eV. Potentiellement, ces orbitales proches en énergie peuvent être ionisées avec une probabilité non nulle par un champ laser. On peut assigner chaque bande du spectre enregistré par [Holland 95] à une orbitale moléculaire dépeuplée, chose remarquable pour ce système moléculaire. Dans la région entre 15,5 eV et 18,5 eV, les canaux d'ionisation sont nommées X, A, B, C. Chacun est représenté par une orbitale moléculaire. L'orbitale la plus haute occupée, la HOMO pour le canal X, la HOMO-1 pour A, la HOMO-2 pour B et HOMO-3 pour C. On remarque que leurs structures sont très différentes, les différentes orbitales sont représentées au bas de la figure 3.1.

Regardons plus en détails les chemins d'ionisation éventuels et les plus probables.

La section efficace de photoabsorption absolue ainsi que le rendement de photoionisation sont montrés en figure 3.2 sur un intervalle d'énergie de 13 à 30 eV [Holland 92]. Les transitions électroniques correspondantes sont assignées. Le pic de photoabsorption le plus fort est situé autour de 23 eV. À cette énergie, l'efficacité quantique de photoionisation est de 100%. La transition électronique associée est $5a_{1g} \rightarrow 6t_{1u}$, identifiée comme une résonance d'autoionisation. L'état autoionisant conduit préférentiellement à la formation de l'ion excité dans l'état C. Un schéma simple, en figure 3.3, illustre le cheminement de l'électron en quelques étapes jusqu'à ce qu'il soit libéré.

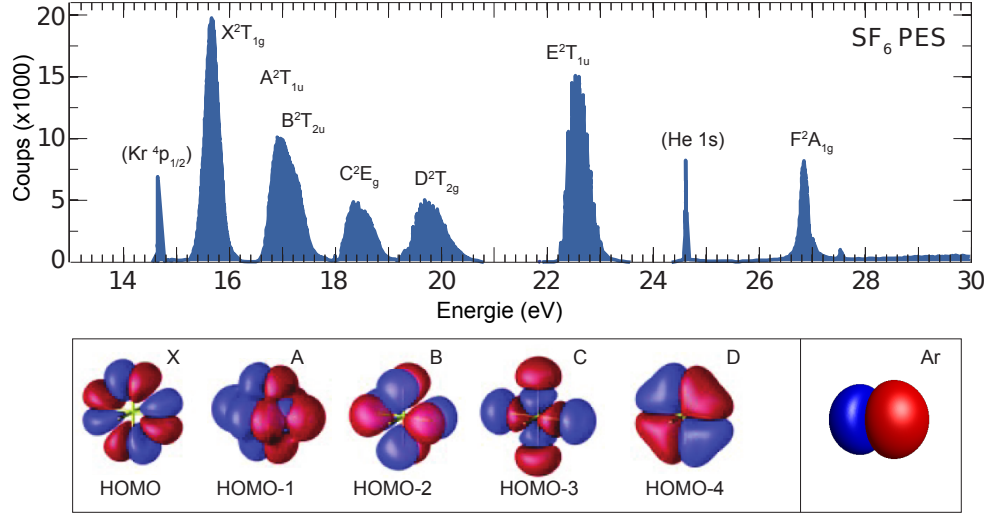


FIGURE 3.1 – Spectre de photoélectron (PES : Photo Electron Spectrum) HeII (raies d'émission du spectre de HeII) ($h\nu = 40,8$ eV) de SF_6 en fonction de l'énergie de liaison entre 15 eV et 30 eV. Sur la figure du bas, sont représentées les orbitales moléculaires (HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 et HOMO-4) des états cationiques fondamental X et excités A, B, C et D. Par abus de langage, nous dirons que ce sont les orbitales moléculaires mais en réalité, ce sont les orbitales de Dyson qui sont représentées. Figure extraite de [Holland 95]

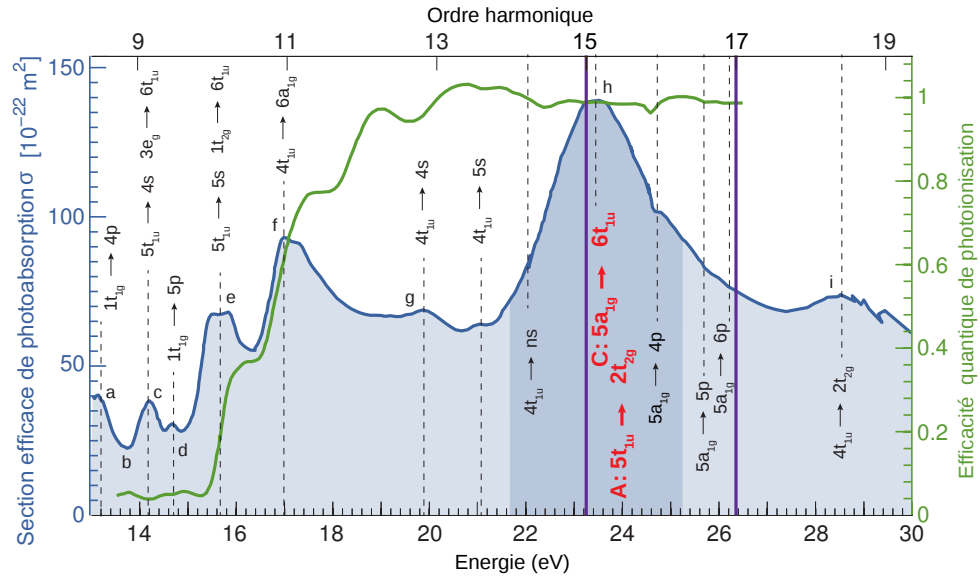


FIGURE 3.2 – Section efficace de photoabsorption absolue σ (en bleu) et de l'efficacité quantique de photoionisation (en vert) avec assignements des transitions électroniques. Les deux lignes violettes verticales indiquent les énergies des harmoniques 15 (23,25 eV, 53,3 nm) et 17 (26,3 eV, 47,14 nm). Figure adaptée de [Holland 92]

- 1) un électron de valence de la couche $5a_{1g}$ transite vers l'état $6t_{1u}$.
- 2) Puis, un électron de l'état $3e_g$ transite vers le trou laissé par le premier électron dans l'état $5a_{1g}$. L'état final dépourvu d'un électron est alors l'état $3e_g$.
- 3) Simultanément, cet excès d'énergie est donné à l'électron de la couche $6t_{1u}$ qui

part dans le continuum. La molécule est alors ionisée. Ce processus d'autoionisation, issu d'un réarrangement interne du cation crée alors l'état ionique C.

Les processus de résonance d'autoionisation sont des processus mettant en jeu les interactions électron-électron.

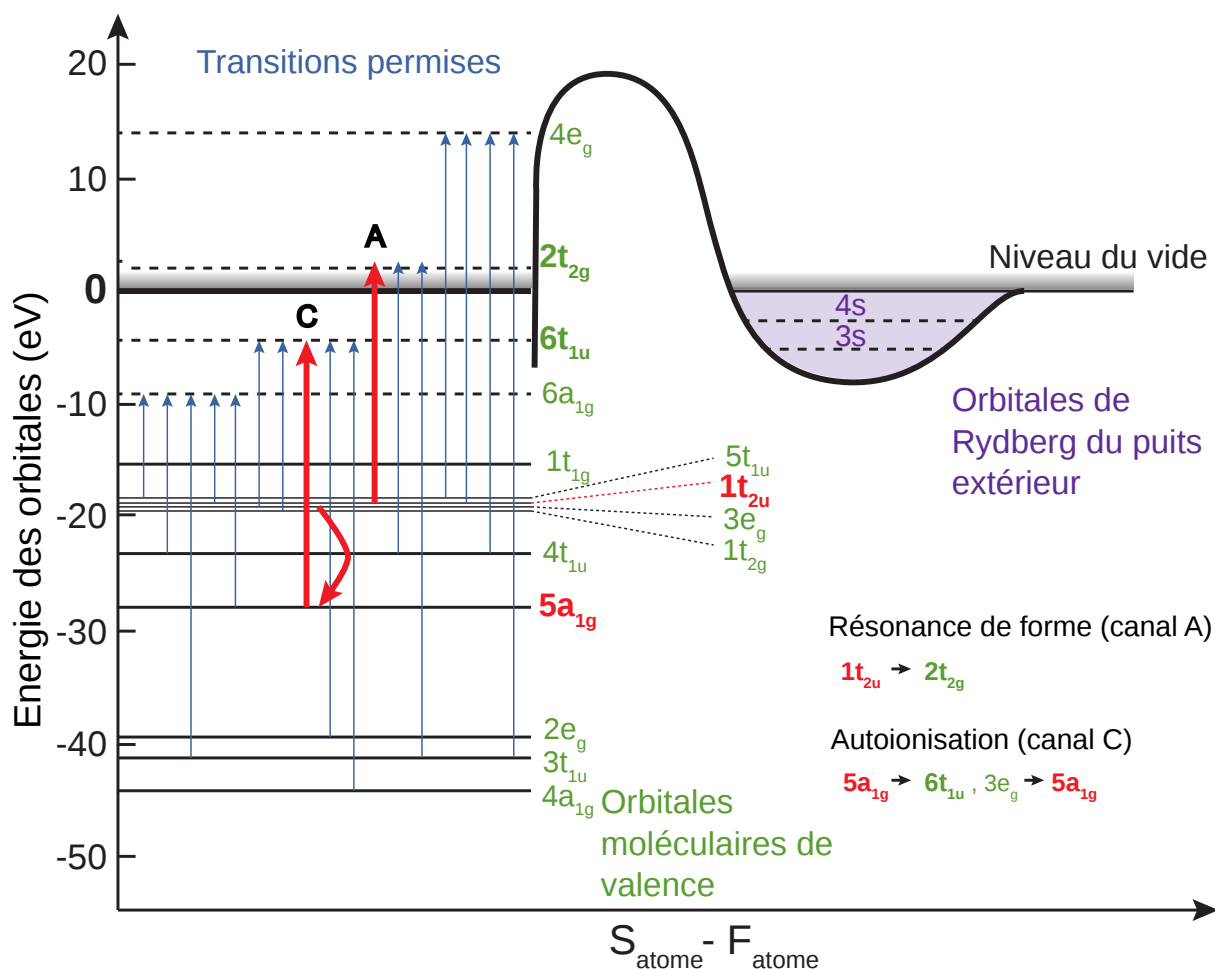


FIGURE 3.3 – Diagramme schématisique des puits de potentiel de SF₆. Les lignes en pointillées sont des états vacants. Les lignes pleines indiquent les niveaux d'orbitales de valence occupés. Les lignes fléchées indiquent les transitions dipolaires électriques permises à partir de la symétrie O_h de SF₆. En rouge, sont marqués les transitions correspondantes à l'autoionisation (orbitale C) et la résonance de forme (orbitale A). Figure adaptée de [Sasanuma 78]

Au dessus de 23 eV, une autre transition électronique est $5t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ suivie d'une ionisation avec 100% d'efficacité quantique de photoionisation, il s'agit d'une résonance de forme liée au canal d'ionisation A. Contrairement à la transition précédente, ce type de résonance est un processus à un seul électron. En 1972, Dehmer [Dehmer 72] introduisit le concept de résonance de forme pour désigner un niveau quasi-lié correspondant à un électron piégé par une barrière de potentiel de hauteur et de largeur finies. L'électron, initialement localisé dans le puits lors de la photo excitation peut ensuite traverser la barrière par effet tunnel. Pour SF₆, Dehmer [Dehmer 72] décrit deux puits de potentiel, représenté en figure 3.3. La barrière de potentiel effective est le long de la distance S-F des

atomes de la molécules. Les deux types d'états qui résultent de la présence d'une barrière de potentiel effective sont des états appelés internes et externes au puits.

Les états internes sont caractérisés par une orbitale de valence. Dans SF₆, ils sont au nombre de quatre. Chacun d'entre eux est assigné aux orbitales moléculaires vides. $6a_{1g}$ et $6t_{1u}$ sont en dessous du seuil d'ionisation et $2t_{2g}$ et $4e_g$ sont dans le continuum de l'électron. Les calculs de Stener et al. mettent l'état $6a_{1g}$ aussi au dessus de I_p [Stener 06]. La forme du potentiel de SF₆ résulte de l'électronégativité des atomes de fluor. Une première transition a lieu et consiste en l'excitation d'une orbitale de valence (transition électronique de $5t_{1u}$ vers $2t_{2g}$). L'orbitale atomique du soufre est alors une orbitale diffuse d. Très mobile, l'électron est alors capté par l'atome de fluor de forte électronégativité où il est piégé dans le puits de potentiel à grande distance S-F avant d'être libéré. L'effet de résonance de forme peut être vu comme un piégeage temporel qui retarde l'émission de l'électron. Ce type de transition du neutre vers le neutre n'existe que grâce à la barrière de potentiel. La grande force d'oscillateur entre les états de la transition amplifie la section efficace de photoabsorption.

Les états externes correspondent aux orbitales de Rydberg, à grande distance internucléaire S-F. Le recouvrement entre la fonction d'onde électronique initiale et les orbitales de Rydberg est attendu pour être faible le long de cette distance. De manière générale, les transitions de Rydberg sont plus faibles.

Ces types de résonance centrées à 23,6 eV du fondamental, couvrent une largeur spectrale de 4 eV. En figure 3.2, sur le spectre, cette zone est bleue plus foncée. Les résonances de forme ont été aussi observées en ionisation dissociative sur le fragment SF₅⁺ [Peterka 99].

En conclusion, des phénomènes de résonance peuvent se produire lors de l'ionisation à un photon de SF₆.

La spectroscopie harmonique devrait donc révéler leur sensibilité à de tels effets.

Les deux types de transitions électroniques rencontrés sont :

- La transition électronique $5t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ qui est un effet de résonance de forme. Cette opération à un électron améliore le processus d'ionisation lié à l'orbitale moléculaire A. Elle a pour effet de piéger l'électron dans le puits de potentiel avant qu'il soit libéré. Elle induit un retard de l'instant d'ionisation et dépend de la distance S-F. La distance S-F est de 1,556 Å à la distance d'équilibre. En présence d'une variation de cette distance, la position, l'intensité et la forme de la résonance changent. Des mesures de dynamiques vibrationnelles de spectroscopie harmonique devraient donc nous permettre d'être sensible à cet effet. La mesure des phases relatives des différentes harmoniques nous indiquera les retards liés au piégeage de l'électron. Ces mesures encodent des informations directement liées aux résonances.
- La transition à deux électrons de $5a_{1g} \rightarrow 6t_{1u}$ est un processus d'autoionisation issu de l'orbitale C.

Ces deux types de transition sont amplifiés par le phénomène de résonance et contribuent fortement au signal total de photoionisation. Ils apparaissent à des énergies proches de celles des harmoniques 15 et 17, générées à une longueur d'onde du champ fondamental de 800 nm. Est-il possible que ces résonances influencent le processus de génération d'harmoniques ? Pour le savoir, il est nécessaire de résoudre les différents canaux d'ionisation impliqués dans la génération d'harmoniques dans SF₆. Dans le prochain paragraphe, nous expliquerons la démarche adoptée.

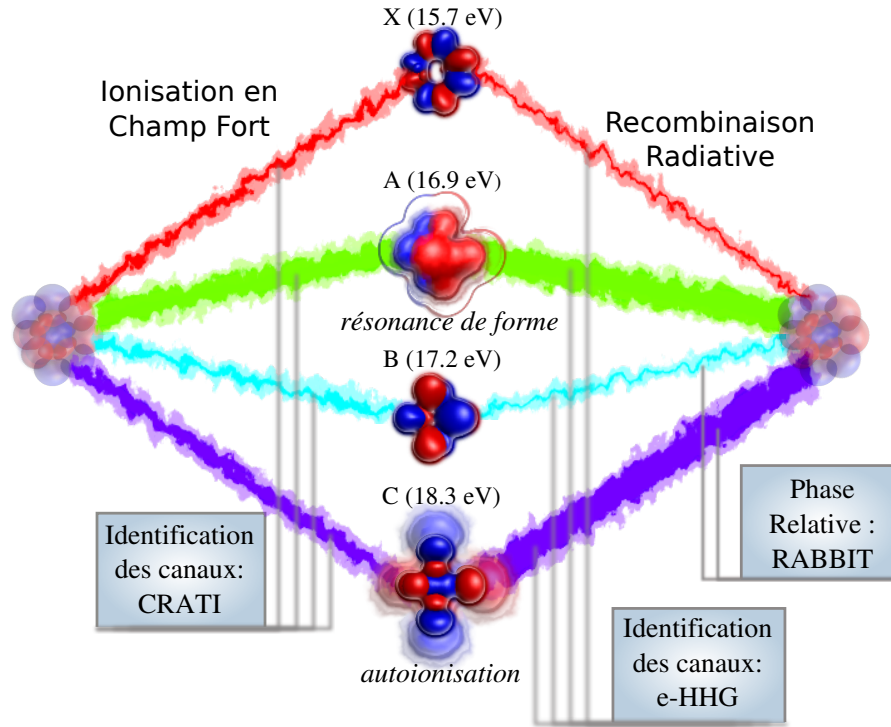
3.1.2 Génération d'harmoniques à canaux multiples dans SF₆

FIGURE 3.4 – Vision schématique de la génération d'harmoniques multi-canaux. Les multiples canaux sont ouverts par l'ionisation en champ fort et identifiés par la technique CRATI. Le potentiel d'ionisation de chaque canal est indiqué à côté de l'orbitale moléculaire. En présence de résonances, le moment dipolaire de recombinaison est modifié et amplifie la contribution de certains canaux d'ionisation. Ils sont identifiés à l'aide de mesures harmoniques générées par un champ fondamental elliptique. La phase relative entre les canaux dominants est déterminée par des mesures RABBIT.

Par ionisation en champ fort, l'électron libéré peut être accéléré par le champ laser et s'éloigner de l'ion parent menant au phénomène d'ionisation au dessus du seuil d'ionisation (appelé ATI pour Above Threshold Ionization). Alternativement, il peut être accéléré et ramené par le champ laser sur l'ion parent. En recombinant sur la molécule parent, il émet une radiation dans l'extrême ultraviolet sous forme d'harmoniques d'ordre élevé de la fréquence du champ laser fondamental. Les deux processus ATI et HHG sont fondamentalement différents. En ionisation au dessus du seuil, différents canaux produisent différents peignes de fréquences électroniques. Ils correspondent aux différents états finaux du système. Les différentes contributions sont sommées de manière incohérente. La génération d'harmoniques sélectionne les canaux pour lesquels il existe une relation de phase bien définie entre états initiaux et finaux. C'est le cas lorsque les états initiaux et finaux sont identiques mais aussi s'il existe un couplage cohérent entre les états initiaux et finaux. Leurs contributions sont alors sommées de manière cohérente. Le processus de génération d'harmoniques joue donc le rôle d'interféromètre multi-canaux. Les poids de chaque bras sont déterminés par la probabilité d'ionisation et les moments dipolaires de recombinaison. La présence d'un état autoionisant ou d'une résonance de forme peuvent amplifier les mo-

ments dipolaires sur un intervalle d'énergie bien définie. Les phases relatives de chacune de ces voies sont dictées par toutes ces étapes. Le mécanisme de génération d'harmoniques est donc une sonde extrêmement sensible qui résoud de façon cohérente ces différents chemins impliqués dans le processus. Certaines voies d'ionisation, peu probables peuvent être amplifiées en raison du processus interférométrique des harmoniques. L'identification de chacune des contributions de l'interféromètre harmonique s'avère être un vrai défi. Pour un système polyatomique comme SF_6 , l'enjeu est d'identifier les multiples canaux d'ionisation impliqués dans le processus de génération d'harmoniques. Comme nous l'avons vu, un grand nombre d'entre eux sont proches en énergie et peuvent potentiellement participer au processus de génération d'harmoniques. Pour cela, nous proposons la combinaison de diverses techniques expérimentales.

Le schéma 3.4 représente les différents chemins interférométriques menant au processus de génération d'harmoniques dans SF_6 et expose les diverses techniques expérimentales que nous utiliserons pour les résoudre. Plusieurs orbitales moléculaires peuvent participer :

- l'orbitale la plus haute occupée : la HOMO (appelée X),
- la seconde orbitale HOMO-1 (appelée A) qui présente un état de résonance de forme,
- la HOMO-2 (appelé B),
- et l'état C, la HOMO-3. Il existe un état résonant autoionisant qui conduit à cet état.

La richesse de la spectroscopie de SF_6 fait de ce système un test approprié pour résoudre les différentes contributions cohérentes du processus de génération. La figure 3.4 illustre les différentes techniques expérimentales que nous allons utiliser tout au long de ce chapitre. L'ionisation en champ fort sera étudiée par des mesures de spectres de photoélectrons permettant d'identifier les canaux d'ionisations dominants. L'étape de recombinaison sera sondée par des mesures polarimétriques. Le contrôle de la polarisation du champ fondamental permet de manipuler la trajectoire de recollision de l'électron et d'influencer les moments dipolaires de recollision. La phase relative d'une harmonique à une autre sera mesurée par métrologie attoseconde (mesures RABBIT). Elle nous renseignera sur la nature des canaux d'ionisation impliqués en fonction de l'ordre harmonique.

3.2 CRATI (Channel Resolved Above Threshold Ionization)

La première étape de la génération d'harmoniques est l'ionisation en champ fort. Quels canaux d'ionisation ouvre t-elle ? Pour les dénombrer, nous avons enregistré des spectres de photoélectrons obtenus par ionisation en champ fort de la molécule de SF_6 .

3.2.1 Principe

En ionisation en champ fort, à chaque maximum du champ laser, des électrons sont libérés et accélérés dans le continuum. Mais en fait, les électrons émis lors de deux demi-périodes successives n'interfèrent pas sur le détecteur (dans un Spectromètre d'électrons à Bouteille Magnétique, seuls les électrons émis dans un demi espace sont détectés ; dans un Spectromètre Imageur de Vecteurs Vitesses, lorsque le champ électrique est polarisé verticalement, les électrons atteignent le détecteur dans sa partie haute ou basse suivant le sens du champ E d'une demi période à l'autre). Par conséquent, le spectre de photoélectrons se

compose de pics discrets séparés de l'énergie d'un photon fondamental. La position absolue des pics dépend du potentiel d'ionisation de la molécule et de termes correctifs, comme l'effet Stark dynamique (ou quadratique), qui se traduit en particulier par le déplacement pondéromoteur du seuil d'ionisation. Si ces termes sont connus ou négligeables, le spectre obtenu donne une mesure des énergies de liaison des orbitales.

Pour des molécules polyatomiques, plusieurs orbitales moléculaires proches en énergie peuvent être ionisées. Le spectre ATI comportera autant de peignes de fréquences d'électrons qu'il y aura de canaux d'ionisation ouverts. Souvent, en ionisation en champ fort, l'excitation électronique d'ions polyatomiques est suivie de transitions non-radiatives conduisant à une fragmentation. Le spectre ATI résultant devient alors brouillé puisque toutes les contributions des différents fragments ioniques et des multiples canaux d'ionisation, se superposent et sont alors indiscernables. Pour palier à ce problème, nous avons recours à des mesures de détection dite de coïncidence ou covariance [Mikosch 13]. Ces mesures permettent alors de corréler chaque fragment ionique à un spectre de photoélectrons ATI.

L'intérêt est que le nombre de canaux d'ionisation produisant un fragment donné est ainsi limité. Il peut même y avoir des cas où le spectre de photoélectrons d'un fragment ionique donné ne soit issu que d'un seul canal d'ionisation [Boguslavskiy 12]. Ces mesures permettent alors d'identifier les différents canaux d'ionisation. C'est la première étape du processus de génération d'harmoniques.

Les mesures en coïncidence ont été introduites pour la première fois en 1924/25 pour étudier l'effet Compton et récompensées en 1954 par le prix Nobel de Physique se basant sur la conservation du moment et de l'énergie d'un niveau atomique. Pour CRATI, la spectroscopie en coïncidence de photoélectrons et photoions consiste à mesurer simultanément l'énergie cinétique de l'électron et la masse de l'ion correspondant issus tous les deux d'un même évènement d'ionisation. La spectroscopie PEPICO, pour Photo Electron Photo Ion Coincidence, est largement utilisée pour des études de dissociations unimoléculaires [Baer 91]. Plus récemment, des études de spectres de photoélectrons résolues en temps ont été réalisées. La méthode est appelée TRPES (Time Resolved PhotoElectron Spectrum) [Stolow 04], [Stolow 08]. La principale limitation rencontrée est l'efficacité de détection finie des appareils de mesures. Ils enregistrent ce que l'on appelle de fausses coïncidences et contaminent les mesures. Les fausses coïncidences correspondent à la détection d'un électron d'un évènement élémentaire qui est alors accidentellement corrélé à un ion d'un autre évènement. Toutes les acquisitions en coïncidence requièrent que chaque évènement soit clairement séparé par le système de détection. Cette séparation s'opère typiquement en imposant qu'au plus un évènement soit détecté tous les 10 tirs laser. Les conditions optimales de travail sont, par exemple, de travailler à basse pression et/ou à faible intensité laser. Le nombre d'évènements par tir laser suit alors une distribution de Poisson.

Cependant, pour des expériences d'ionisation en champ fort ou avec de sources X ou XUV, un grand nombre de molécules est ionisée. Les conditions requises pour des mesures en coïncidence ne sont plus réunies et le signal détecté est alors soit dominé par des fausses coïncidences, ou bien, si l'on décide de travailler à basse pression, par des espèces résiduelles présentes dans la chambre d'interaction ionisées. Le signal accumulé est alors principalement du bruit de fond. Ces expériences sont réalisables mais au prix d'un temps d'acquisition très long pour avoir un bon rapport signal sur bruit. Les mesures d'ionisation de SF₆ en champ fort sont réalisées en régime tunnel. Une méthode alternative consiste à

effectuer des mesures en covariance qui permettent de travailler à haut taux de comptage. Typiquement, nous pouvons détecter 100 fois plus d'évènements que par des mesures en coïncidence (0,1 évènement par tir laser). Cette technique a été introduite par Frasinski pour des études portant sur l'explosion coulombienne moléculaire [Frasinski 89]. L'analyse mathématique repose sur des mesures de fluctuations. Mathématiquement, la quantité est :

$$\text{cov}(X, Y) = \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle \quad (3.2)$$

ou X peut être la détection des électrons d'une énergie cinétique donnée et Y la détection d'un ion d'une masse donnée. $\langle \rangle$ désigne la quantité moyenne. L'origine des fausses covariances provient des fluctuations externes qui corréleraient artificiellement des électrons à des fragments dont ils ne sont pas issus. Son origine peut venir de la variation de la densité de gaz, par exemple. Cette technique est adéquate pour des mesures en champ fort. Elle a été adaptée pour des mesures bidimensionnelles de spectroscopie Raman et InfraRouge [Noda 93]. Récemment, elle a permis l'étude de mouvements de torsions induit par laser dans des molécules chirales [Hansen 12].

Les mesures en covariance ont été réalisées dans le but d'identifier les canaux d'ionisation impliqués lors de l'ionisation en champ fort de SF₆, première étape du mécanisme de génération. Ci-dessous, nous détaillerons le dispositif expérimental et nous montrerons typiquement ce à quoi on accède au moyen de ces mesures : différents spectres ATI obtenus pour différents fragments.

Comme cela a été fait pour des mesures précédentes sur le butadiène [Boguslavskiy 12], l'étude d'un fragment peut parfois permettre d'isoler la réponse d'un seul canal d'ionisation. Là, est un des intérêts majeurs des mesures CRATI. Or, pour un système comme SF₆, chaque fragment est produit par plusieurs canaux d'ionisation car les voies de réaction sont couplées ce qui ne permet pas d'isoler la réponse d'un seul canal d'ionisation. En revanche, lorsque l'intérêt de ces mesures est d'étudier préférentiellement la réponse d'un nombre limité de canaux d'ionisation, il est possible d'étudier des fragments ioniques particuliers.

Pour notre étude, notre intérêt est plutôt d'identifier un ou des fragments où les spectres ATI sont bien résolus et montrent la participation d'un grand nombre de canaux d'ionisation lors du processus d'ionisation tunnel, les dénombrer et voir s'il y a une influence de l'éclairement laser ou encore de la longueur d'onde du laser. En effet, l'intensité et la longueur d'onde sont des paramètres modifiant le mécanisme de génération d'harmoniques, il est donc intéressant de voir leur influence sur la première étape du processus de génération.

Nous utilisons donc que partiellement les résultats obtenus par ces mesures CRATI.

3.2.2 Montage expérimental

Les mesures en covariance d'ionisation en champ fort de SF₆ ont été réalisées à Ottawa au Canada, au NRC en collaboration avec Albert Stolow, Andrey E. Boguslavskiy, Jochen Mikosch, Iain Wilkinson. Nous avons participé à ces expériences durant deux semaines. Le laser de longueur d'onde 800 nm délivre des impulsions de 35 fs à 3,1 mJ à 1 kHz de taux de répétition. Des impulsions laser d'environ 40 fs à 400 nm sont obtenues par génération de la seconde harmonique dans un cristal de β -BaBO₄ de 150 μ m d'épaisseur. Le faisceau laser UV est focalisé par un miroir sphérique de 50 cm de focale sur un jet continu de SF₆. De manière à limiter les effets de moyennage spatial d'intensité, l'extension spatiale du jet est limitée à 50 μ m grâce à un diaphragme. Les énergies cinétiques de photoélectrons sont

résolues en utilisant un spectromètre à bouteille magnétique avec aimant permanent. Les espèces sont collectés dans un demi espace (2π st).

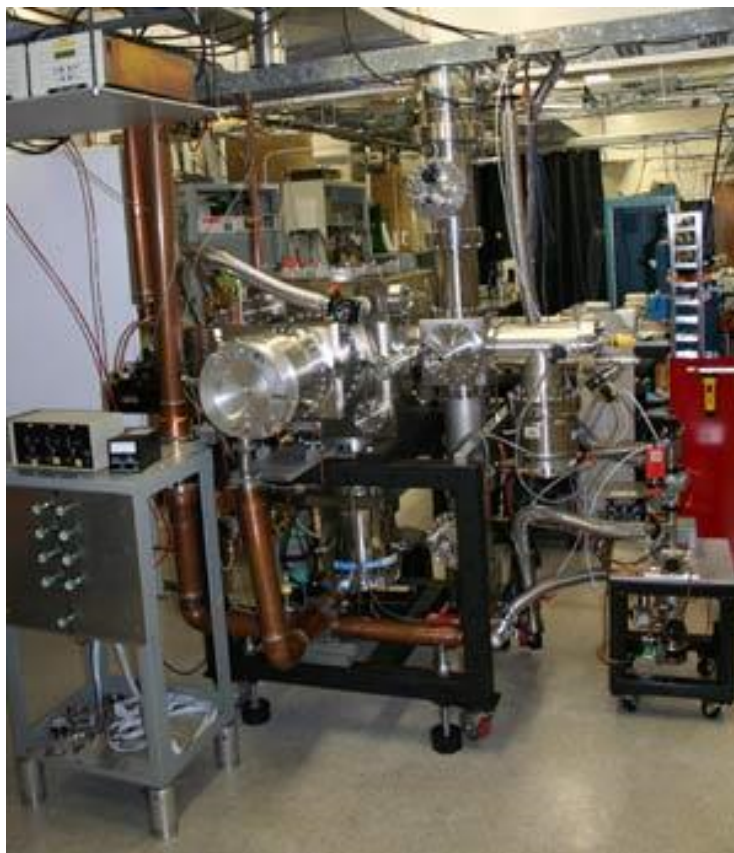


FIGURE 3.5 – Photographie du spectromètre PEPICO pour Photo-Electron Photo-Ion COincidence spectroscopy. Le laser femtoseconde ionise la molécule de SF₆, créant un électron et un ion correspondant au même évènement. L'énergie cinétique libérée est mesurée par un spectromètre à temps de vol de type bouteille magnétique, où un fort champ magnétique divergent additionné à un champ guidé magnétique faible guident les électrons vers le détecteur sans changer son vecteur vitesse. La masse de l'ion est mesurée par un spectromètre de temps de vol conventionnel. Le champ électrique d'extraction de l'ion est impulsionnel, il ne démarre qu'après que l'électron soit parti. Photographie extraite du site du NRC d'ottawa.

Les photoions sont collectés par un spectromètre de masse à temps de vol de type Wiley Mc Laren à champ impulsionnel. Une photographie du dispositif est montrée en figure 3.5.

Les signaux de temps de vol des électrons et ions sont post-traités par des analyses de covariance pour corrélérer des signaux d'électrons spécifiques à un ion donné. Cette analyse donne alors une cartographie des fragments d'ion et des spectres de photoélectrons associés pour chacun d'eux, illustrée en figure 3.6. Les spectres ont été enregistrés pour trois intensités différentes, mesurées expérimentalement avant la focalisation : 19, 26 et 39 μ J. À 400 nm, les différentes espèces détectées sont SF⁺, SF₂⁺, SF₃⁺, SF₄⁺, SF₅⁺. SF₆⁺ est une espèce instable. Les pics de photoélectrons sont séparés par l'énergie d'un photon du laser doublé en fréquence : $\hbar\omega_{400} = 3,1\text{eV}$. La position absolue des pics dépend de l'intensité laser qui modifie le potentiel d'ionisation. L'identification des différents canaux d'ionisation responsable du processus d'ionisation tunnel nécessite donc de calibrer en énergie l'échelle des abscisses.

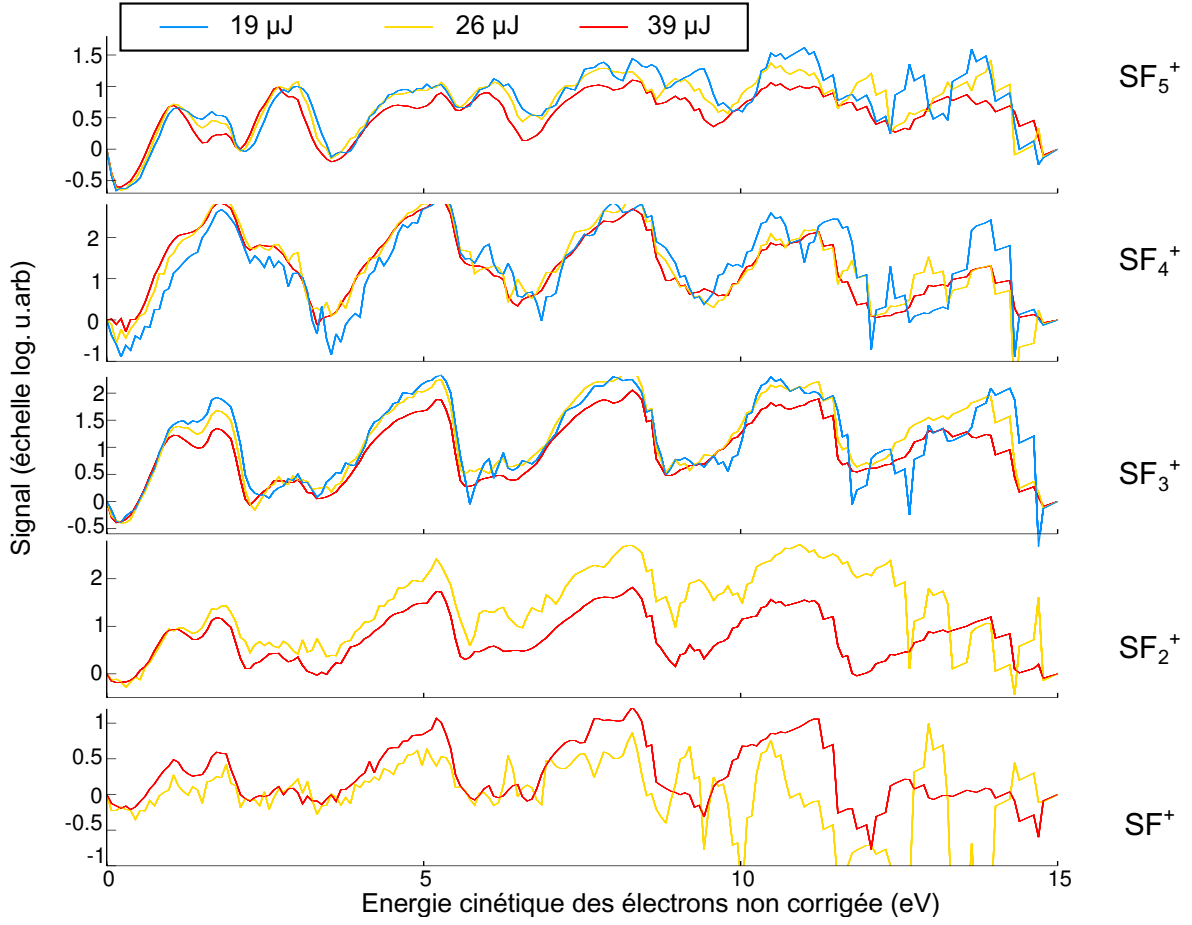


FIGURE 3.6 – Spectres ATI en échelle logarithmique associés aux différents fragments d'ionisation : SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ , SF^+ pris à trois énergies laser différentes : 19 μJ (bleu), 26 μJ (jaune) et 39 μJ (rouge).

3.2.3 Procédure de calibration

L'échelle en énergie des spectres ATI et l'intensité expérimentale ont été déterminées par calibration des spectres ATI dans l'eau pour diverses intensités. H_2O^+ est une espèce résiduelle présente dans la chambre d'interaction et soumise aux mêmes conditions expérimentales.

Avec un potentiel d'ionisation de 12,62 eV, la position des pics est donnée par : $E_{cin}^j = n\hbar\omega - I_p^j - U_p$. E_{cin}^j est l'énergie cinétique de l'électron du canal d'ionisation j. Elle dépend du nombre de photons n de fréquence ω absorbés par la molécule et du potentiel d'ionisation I_p , corrigé par des déplacements d'énergie due à l'effet Stark. U_p est l'énergie pondéromotrice de l'électron qui augmente linéairement avec l'intensité laser.

En figure 3.7, nous montrons les spectres ATI calibrés de H_2O^+ pour trois intensités différentes. La mesure de l'écart par rapport aux positions attendues en champ nul permet de déterminer U_p et de retrancher cette valeur aux spectres d'ATI de SF_6 .

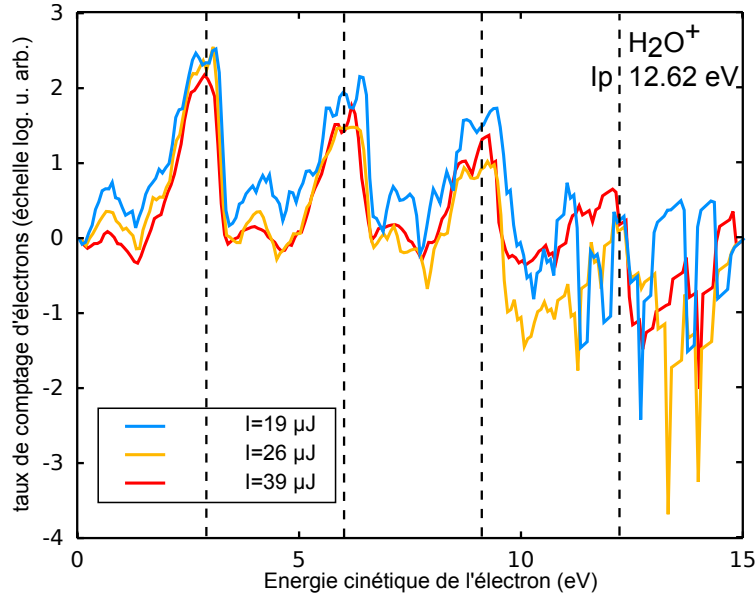


FIGURE 3.7 – Calibration en énergie par le spectre de photoélectron de l'eau en échelle logarithmique, présent dans la chambre de génération. Les lignes verticales sont les positions des pics d'énergies cinétiques attendues des électrons, sans effet d'intensité laser : $n\hbar\omega - I_p$, avec n le nombre de photons. Le spectre ATI a été translaté en énergie de telle sorte que les pics du spectre de photoélectrons de l'eau coïncident avec les lignes verticales. Ce décalage en énergie correspond à la valeur de U_p . Les valeurs de U_p trouvées sont de 35 meV pour $I=19 \mu\text{J}$, 50 meV pour $I=26 \mu\text{J}$ et 80 meV pour $I=39 \mu\text{J}$.

3.2.4 Analyse des résultats à 400 nm

À chacun des fragments ionisés de SF₆, nous assignons, en figure 3.8, les contributions des différents canaux d'ionisation X, A, B et C où l'énergie cinétique de l'électron corrigée est $E_{\text{cin}}^j = n\hbar\omega - I_p^j$. Nous avons corrigé l'axe des énergies cinétiques de l'électron en retranchant le potentiel pondéromoteur U_p . En premier lieu, nous n'observons pas de changement notable avec l'intensité laser, les contributions des différents canaux d'ionisation sont similaires.

La détection de SF₅⁺ est associée à l'ionisation compatible avec les canaux X, A et B. La contribution du canal C, proche énergétiquement, n'apparaît pas clairement. SF₄⁺ et SF₃⁺ sont issus de l'ionisation des canaux A et B. SF₂⁺ et SF⁺ ne sont produits qu'à haute intensité, majoritairement liés aux canaux A et B.

Le fragment SF₅⁺ est celui dont le spectre ATI montre la participation de plusieurs canaux d'ionisation, que nous arrivons plutôt correctement à identifier. Nous avons donc fait le choix d'étudier ce fragment, en fonction de la longueur d'onde du laser.

3.2.5 Étude en fonction de la longueur d'onde du champ laser fondamental

Ces mesures en covariances ont été réalisées pour diverses longueurs d'onde pour résoudre les différents canaux d'ionisation impliqués lors de l'ionisation tunnel sans ambi-

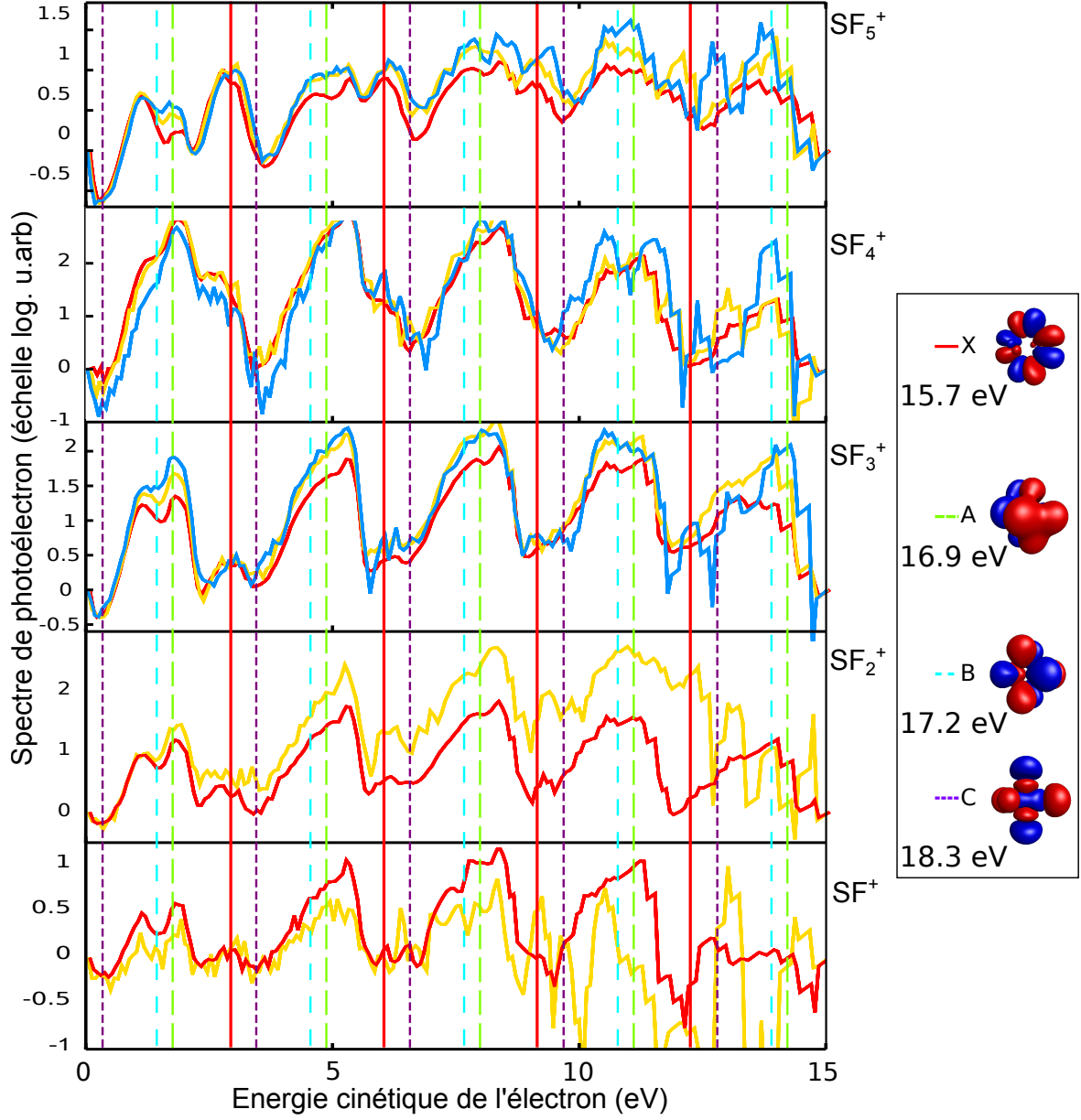


FIGURE 3.8 – Spectres ATI associés aux différents fragments d’ionisation : SF_5^+ , SF_4^+ , SF_3^+ , SF_2^+ , SF^+ et assignement des différents canaux d’ionisation X, A, B et C. La longueur d’onde du champ laser est de 400 nm et l’énergie mesurée avant la focalisation est de 19 μJ (bleu), 26 μJ (jaune) et 39 μJ (rouge).

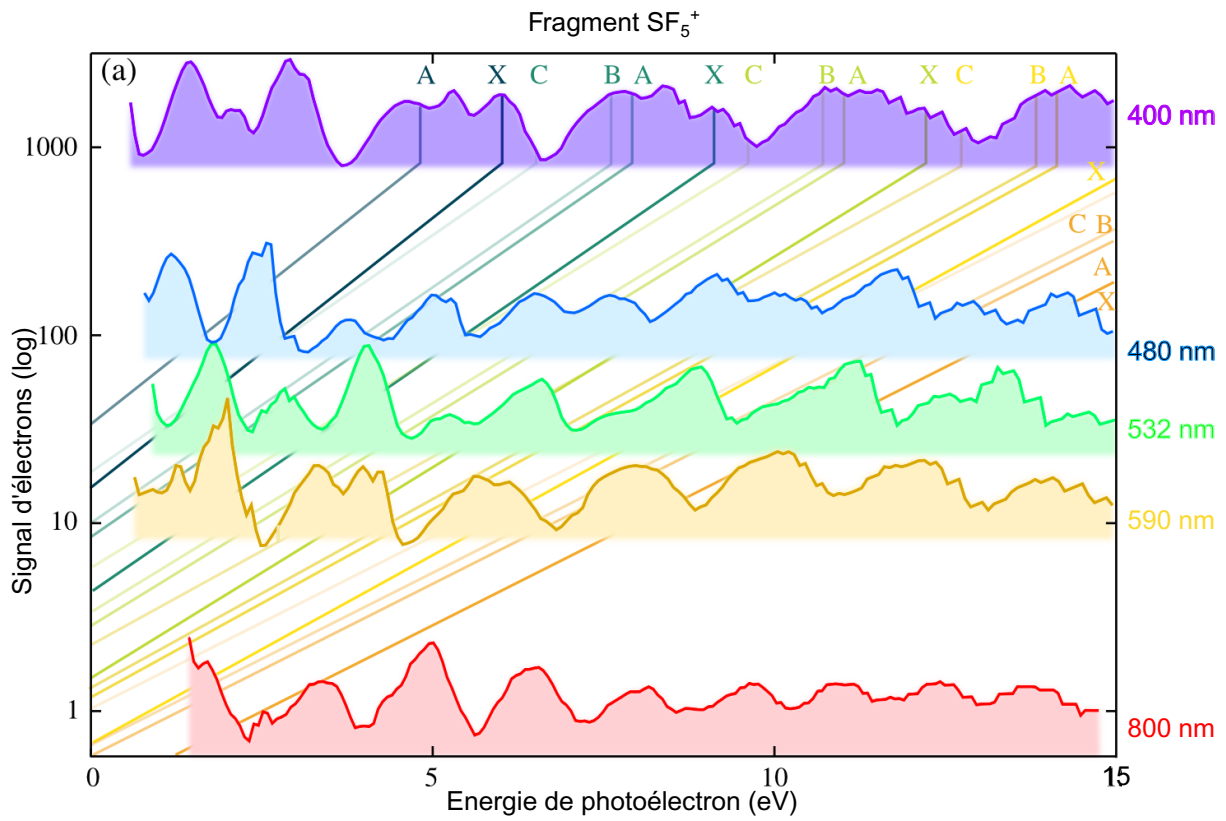


FIGURE 3.9 – Résolution des Canaux d'Ionisation au Dessus du Seuil (CRATI). Les spectres de photoélectrons ATI sont représentés en échelle logarithmique pour diverses longueurs d'onde pour le fragment SF_5^+ . Les spectres sont proportionnellement décalés verticalement avec l'énergie de photon laser. L'échelle en énergie a été corrigée (soustraction de U_p). Les lignes continues assignent les différentes orbitales X, A, B et C attendues pour l'absorption de 7 (bleu foncé), 8 (bleu), 9 (vert), 10 (jaune), 11 (orange) photons absorbés.

guité.

En effet, nous voulons éviter que les pics ATI des différents canaux d'ionisation se superposent car il est alors difficile de les identifier. Cela peut se produire si l'écart en énergie entre deux canaux d'ionisation est égal à l'énergie d'un photon laser. Par exemple, pour une longueur d'onde de génération à 800 nm, il se trouve que l'écart en énergie entre les canaux X et B, de 1,5 eV et A et C, de 1,4 eV est égal à l'énergie d'un photon laser fondamental, 1,55 eV. Nous remarquons que le spectre ATI à 800 nm est alors moins bien résolu, figure 3.9 et les canaux X et B ne sont pas discernables.

Des résonances ou des phénomènes d'excitation induits par le laser peuvent aussi rendre difficile l'interprétation des spectres ATI. Par exemple, le fragment SF_6^+ est résonant à 800 nm avec les transitions électroniques de $X \rightarrow A, B$. Balayer la longueur d'onde du laser permet donc de distinguer les différents canaux d'ionisation et de s'affranchir d'éventuels effets de résonance ou de couplages entre états.

Les spectres ATI du fragment SF_5^+ sont représentés en figure 3.9 sur un intervalle de longueurs d'onde de 400 à 800 nm. Expérimentalement, ces différentes longueurs d'onde sont générées par sommation de fréquence dans un cristal de $\beta\text{-BaBo}_4$ du faisceau laser fondamental et d'impulsions lasers d'un amplificateur paramétrique optique (TOPAS-C). Les lignes diagonales indiquent les positions attendues des pics ATI associés à l'absorption de 7 à 11 photons des quatre premières orbitales moléculaires.

Pour une longueur d'onde de 480 nm, les contributions des canaux X et C sont indiscernables (superposition des pics de photoélectrons). De même, pour une longueur d'onde de 800 nm, les structures sont moins identifiables. Le spectre ATI le plus structuré est celui à 400 nm. En fonction de la longueur d'onde, nous pouvons suivre l'évolution de ces structures assignées. Les spectres d'ATI présentent des pics aux énergies attendues. Ces structures assignées semblent robustes en fonction de la longueur d'onde, ce qui semble confirmer que plusieurs canaux d'ionisation contribuent lors de l'ionisation en champ fort.

En conclusion, trois états électroniques les plus faibles de l'ion X, A et B semblent présents à toutes les longueurs d'onde. La contribution du canal C est plus faible. Il semble donc qu'ils peuvent participer lors de l'ionisation tunnel, première étape du mécanisme de génération d'harmoniques. Bien sûr, ces mesures apportent plus d'informations que celles que nous exploitons. Une analyse plus détaillée est en cours par le groupe du NRC, à Ottawa. En ce moment, le groupe continue d'analyser ces spectres de manière expérimentale et théorique. Notamment, il regarde les effets d'intensité sur les spectres ATI à diverses longueurs d'onde pour les canaux d'ionisation présentant des résonances et montre que les effets Starks peuvent brouiller les structures dans les spectres ATI.

3.2.6 Calculs de sections efficaces d'ionisation tunnel

L'expérience CRATI révèle la présence apparemment de trois ou peut être quatre canaux d'ionisation : X, A, B et C. Cependant, le poids relatif de la contribution de chacun des canaux au processus d'ionisation ne sont pas connus avec ce type d'expérience. Pour cela, il faudrait déterminer les rapports de branchements des fragments associés c'est-à-dire connaître l'origine de la formation de chaque fragment sachant que chaque fragment peut avoir plusieurs voies de formation. Pour y arriver, nous avons recours à des simulations.

Des calculs SFA ou TDSE, réalisés par Serguei Patchovskii du NRC à Ottawa, donnent le poids de chacun des canaux. L'enveloppe du champ laser est décrit par un sinus carré.

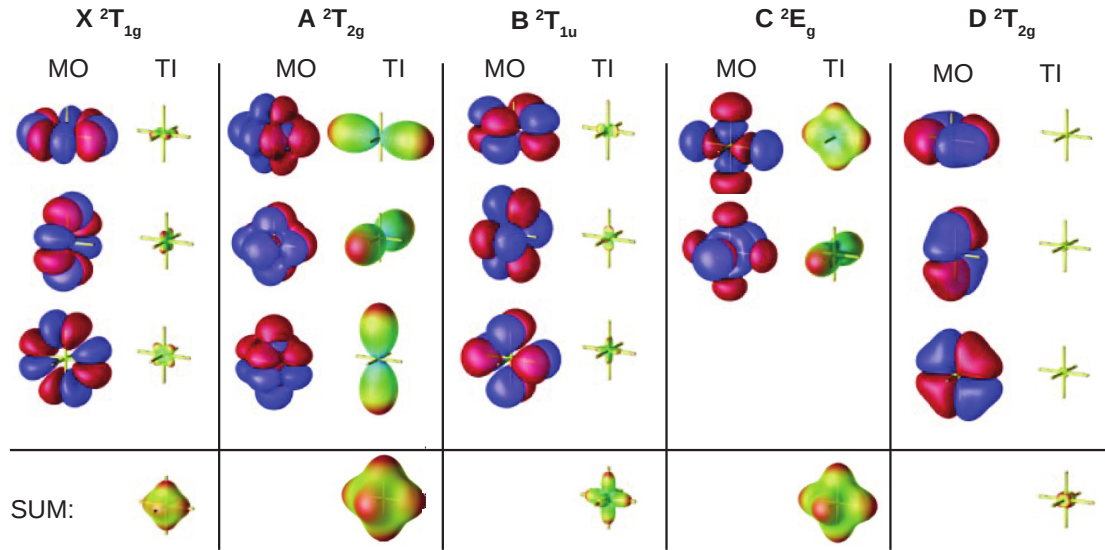


FIGURE 3.10 – Illustration graphique des probabilités d'ionisation tunnel calculées pour chaque orbitale moléculaire et orientation. La sommation sur toutes les orientations possibles est montrée en bas de la figure. Deux canaux d'ionisations ont une forte probabilité d'ionisation : les canaux A et C.

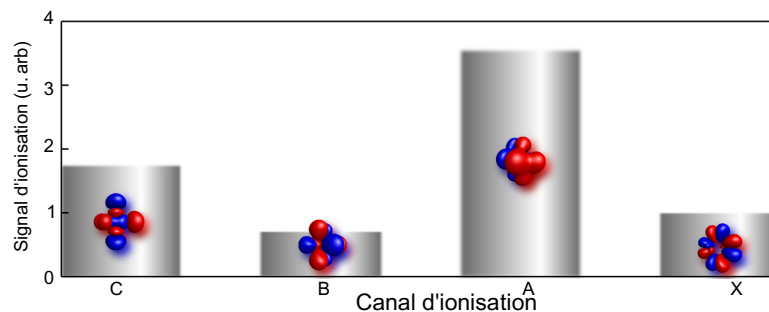


FIGURE 3.11 – Signal d'ionisation calculé pour un champ de longueur d'onde 800 nm. Deux canaux d'ionisation sont dominants : A et C.

Sa longueur d'onde est 800 nm et l'ionisation se produit sur un demi cycle optique à une intensité de 10^{14}W/cm^2 . Il calcule la probabilité d'ionisation tunnel de chacune des orbitales moléculaires liée à un canal d'ionisation donné. L'orientation moléculaire est fixée. Les résultats sont montrés pour les canaux d'ionisation X, A, B, C et D en figure 3.11. Les représentations de l'orbitale moléculaire liée à un canal d'ionisation sont montrées en colonne de gauche. Sur la colonne de droite (TI), on représente la probabilité d'ionisation tunnel pour chaque orientation (MO). La probabilité d'ionisation tunnel par canal est ensuite calculée en moyennant sur toutes les orientations moléculaires de l'orbitale. Les contributions résultantes sont montrées en figure 3.11 et résumées en figure 3.10. La probabilité d'ionisation tunnel est la plus forte pour les orbitales A et C, orbitales moléculaires plus profondes. Principalement, deux facteurs jouent un rôle majeur dans la probabilité d'ionisation :

- Le taux d’ionisation décroît exponentiellement avec le potentiel d’ionisation. Selon cette considération, les canaux X et A seraient favorisés. Mais, rappelons que les quatre canaux sont proches en énergie.
- La géométrie des orbitales moléculaires ionisées est le second facteur. Des nœuds dans la direction de polarisation du laser tendent à supprimer la probabilité d’ionisation. Ce second effet géométrique semble être dominant dans ce système moléculaire, défavorisant l’ionisation des orbitales X et B (fig 3.10) au profit d’orbitales moléculaires plus profondes A et C. L’une ne possède qu’un seul plan nodal, l’autre est diffuse.

Quatre canaux d’ionisation semblent donc participer lors du processus d’ionisation tunnel : ce sont les canaux X, A, B et C. Ces calculs apportent des informations sur les contributions relatives des canaux d’ionisation. Ils montrent que le signal d’ionisation est dominé par la contribution des canaux A et C.

Cette observation est déterminante car le processus d’ionisation tunnel gouverne la première étape de génération d’harmoniques. De plus, autour de 23 eV, nous avons vu qu’il existe des phénomènes de résonance de forme et d’autoionisation liés aux canaux d’ionisation A et C. À l’aide d’un modèle simplifié, nous simulons la génération d’harmoniques dans SF₆ en prenant en compte la probabilité d’ionisation tunnel. L’objectif est notamment de savoir si les dipôles harmoniques sont sensibles aux phénomènes de résonances et autoionisation.

3.2.7 Modèle simple de génération d’harmoniques

L’ionisation en champ fort ouvre de multiples chemins pour la génération d’harmoniques. La cohérence du processus de génération d’harmoniques lie toutes les voies d’ionisation possible. Expérimentalement, c’est donc un véritable défi de les différencier. Théoriquement, il est possible d’étudier le processus de génération d’harmoniques pour chaque canal d’ionisation. À l’aide d’un modèle simple, nous simulons la génération d’harmoniques de chacune de ces voies d’ionisation non couplées entre elles. Enfin, nous sommes de manière cohérente toutes ces contributions pour obtenir l’intensité harmonique totale générée dans SF₆.

Le processus de génération d’harmoniques est souvent modélisé par trois étapes qui sont l’ionisation, la propagation de l’électron dans le continuum et la recombinaison. Elles contrôlent le processus de génération. Le moment dipolaire harmonique est déterminé par la probabilité d’ionisation en champ fort, la phase accumulée par l’électron dans le continuum et la section efficace de recombinaison. L’intensité harmonique de chaque canal d’ionisation j sera calculée comme : $I^j = |P_{ion}^j d_{rec}^j e^{i\varphi^j}|^2$ avec :

- P_{ion}^j est la probabilité d’ionisation tunnel pour chaque canal qui a été déterminée au paragraphe précédent.
- $\varphi^j = \Delta I_p^j \tau$ avec ΔI_p^j la différence de potentiel d’ionisation entre le canal considéré et celui de l’orbitale la plus haute occupée : X. τ est le temps passé par l’électron dans le continuum. Il augmente avec l’ordre harmonique de 0,6 fs à 1,7 fs pour les trajectoires courtes à 800 nm.
- d_{rec}^j est la section efficace de recombinaison. Les processus d’ionisation et de recombinaison étant des processus symétriques, nous supposons que d_{rec}^j est assimilable à la section efficace de photoionisation XUV. Ces valeurs ont été extraites de [Yang 98] où des calculs théoriques rigoureux ont été réalisés en lien avec des expériences de

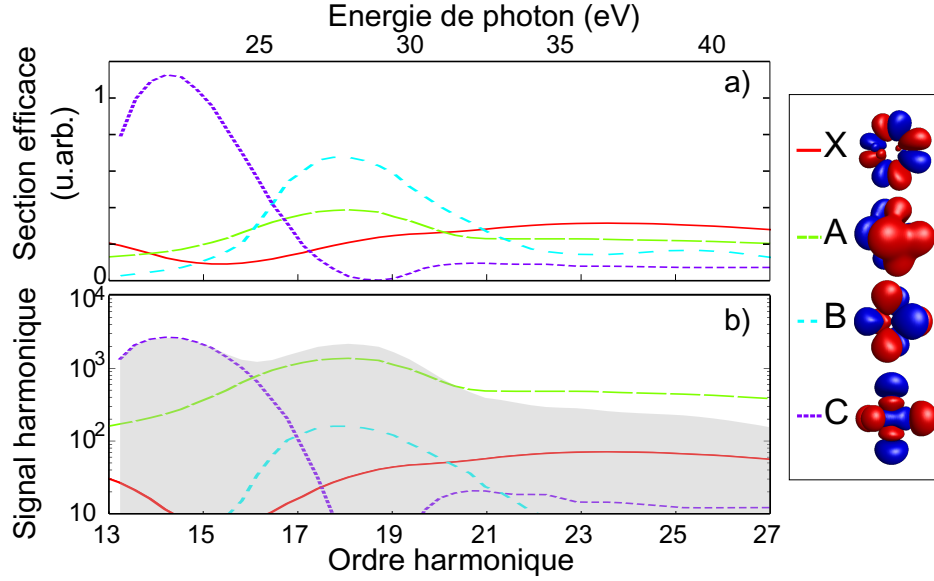


FIGURE 3.12 – a) Section efficace de photoionisation XUV, extrait de [Yang 98]. b) Intensités harmoniques calculées pour chaque canal d'ionisation et pour tous les canaux (zone grisée) : superposition cohérente de tous les canaux d'ionisation. La longueur d'onde du champ de génération est 800 nm. Le cadre montre les quatre orbitales moléculaires les plus hautes occupées qui ont été considérées pour le calcul.

photoionisation sur synchrotron. Cette section efficace d'ionisation XUV est représenté en figure 3.12 a) pour les différentes orbitales moléculaires X, A, B et C. La photoionisation est dominée par l'orbitale C en dessous de l'harmonique 17 et B au dessus.

L'intensité harmonique calculée pour chaque canal est représentée en figure 3.12. Le signal harmonique est principalement dominé par deux canaux d'ionisation : A et C en dessous de 25 eV. La sommation cohérente des différentes contributions $|\sum_j P_{ion}^j d_{rec}^j e^{i\varphi_j}|^2$ est représentée par l'aire grisée. Elle présente un minimum dans le spectre harmonique autour des harmoniques 15-17 et est principalement dominée par les canaux A et C, de part et d'autre de ce minimum.

Nous avons vu que la probabilité d'ionisation tunnel était dominée aussi par les canaux A et C. La section efficace de recombinaison est, quant à elle, dominée par les canaux B et C. Finalement, ces deux étapes du processus de génération sont dominées par des canaux présentant des phénomènes de résonance d'autoionisation pour le canal C et de forme, pour le canal A. La modification de l'intensité laser induit un changement de la phase relative accumulée par l'électron pour chaque canal. En effet, la phase harmonique est proportionnelle à l'intensité laser ($\varphi = \alpha I$, voir eq. 1.23 du chapitre 1). La forme et le contraste du minimum dans le spectre change mais sa position reste fixe.

En conclusion, le signal harmonique total calculé présente un spectre structuré, où les faibles ordres harmoniques sont générés à partir du canal C et les ordres élevés à partir du canal A. La transition est autour de l'harmonique 17. Pour résoudre les différents canaux

d'ionisation impliqués lors de la génération d'harmoniques, il est possible d'analyser les différents ordres harmoniques. Maintenant, l'enjeu est de confirmer ces premières observations expérimentalement.

3.3 Étude expérimentale de l'émission harmonique

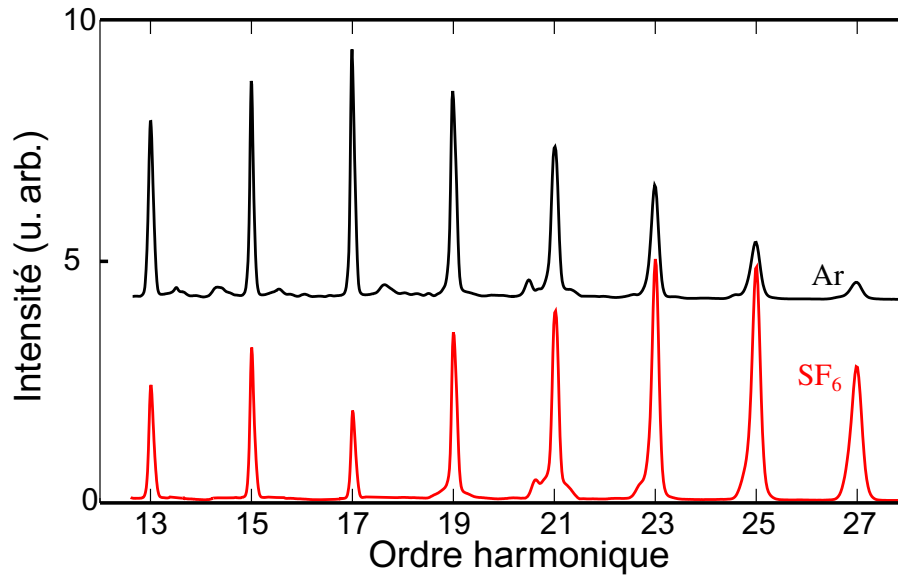


FIGURE 3.13 – Spectre harmonique généré dans l'argon (noir) et dans SF_6 (rouge) à une intensité de $1,3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ à 800 nm. Le spectre de l'argon a été volontairement déplacé verticalement pour plus de visibilité.

En premier lieu, nous avons comparé l'émission harmonique de SF_6 et de l'argon, figure 3.13 et enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales d'éclairement laser. Pour référence, nous avons indiqué le spectre généré dans l'argon de potentiel d'ionisation similaire à SF_6 pris avec les mêmes conditions. Le champ laser infrarouge fondamental est focalisé avec une intensité estimée de $1,3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Nous utilisons un capillaire en verre de $200 \mu\text{m}$ de diamètre pour injecter le gaz dans la chambre de génération. La pression en amont est de 500 mbar. Un minimum dans le spectre d'émission expérimental est visible pour l'harmonique 17. Ce minimum avait déjà été observé pour une plus faible intensité laser par [Lyngå 96]. Nous avons varié l'intensité de génération et observé que la position de ce minimum est inchangée. Ce minimum semble correspondre à la transition entre les canaux d'ionisation A et C. Cette étude est en accord qualitatif avec la modélisation de l'intensité harmonique totale faite dans la section précédente. Cependant, la forme globale du spectre est mal reproduite par les simulations. Dans tous les cas, l'application de méthodes spectroscopiques plus avancées est nécessaire pour confirmer cette première observation.

Si l'on veut interpréter le comportement de la génération dans SF_6 , des calculs complets d'éléments de matrice de dipôle de recombinaison prenant en compte les résonances

doivent être effectués. Évidemment, ces calculs sont difficiles. Il est important de pouvoir confronter ces calculs à d'autres observables mesurables et sensibles à une contribution multiorbitales, à savoir l'état de polarisation des harmoniques. Le mécanisme de génération d'harmoniques avec un champ générateur polarisé elliptiquement a été décrit au premier chapitre de cette thèse ainsi que le rôle joué par les orbitales sur l'état de polarisation des harmoniques, voir chapitre 1 section 1.2.4.

Pour mettre en évidence la participation de ces différents canaux d'ionisation, nous choisissons donc une méthode expérimentale. Nous manipulons un degré de liberté du processus de génération et nous mesurons la modification du signal harmonique apportée. Le paramètre choisi est l'ellipticité du champ générateur ϵ . Le signal harmonique décroît exponentiellement avec le carré de l'ellipticité du champ, en $e^{-\beta\epsilon^2}$. Le paramètre β , que nous pouvons mesurer expérimentalement, est sensible à l'orbitale. Pour comprendre pourquoi, dans le prochain paragraphe, nous expliquons en détail le processus de génération d'harmoniques dans SF₆ avec un champ elliptique.

À la sortie de la barrière tunnel, les électrons acquièrent une distribution de moment transverse initiale. Cette distribution est dictée par la structure des orbitales moléculaires sélectionnées lors de l'ionisation tunnel et conditionne les étapes successives de la génération d'harmoniques. Elles ont été calculées pour l'atome d'argon et la molécule de SF₆ pour les canaux A et C. L'analyse est similaire à celle de [Murray 11]. Ces distributions sont montrées en figure 3.14 c). La distribution de profil gaussien du canal A et de l'argon sont identiques. D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, lorsque la position de l'électron est localisé, sa dispersion d'impulsion est grande et vice-versa. Un schéma illustre les étapes successives du processus de génération à partir d'orbitales telles que A ou C en bas à droite de la figure 3.14.

- À sa sortie tunnel, le paquet d'ondes électronique issu du canal d'ionisation A est délocalisé. Durant la propagation dans le continuum, le paquet d'onde électronique créé évolue et s'étale transversalement. Plus la distribution de moments transverses initiale sera large, plus le paquet d'ondes électronique de retour sera étalé. Ici, à l'instant de recombinaison, le paquet d'ondes électronique est peu étalé. C'est pourquoi, la probabilité de recombinaison sur l'ion parent est faible pour de fortes ellipticités lasers.
- L'électron éjecté du canal d'ionisation C est plus localisé à l'instant d'ionisation. Par conséquent, il a plus grande distribution de moments transverses. Le paquet d'ondes électronique s'étale ensuite fortement. Pour cette orbitale, la recombinaison du paquet d'ondes électronique sur l'ion parent est alors plus favorable car le paquet d'ondes électronique est très large à l'instant de recombinaison. L'orbitale C favorise donc la probabilité de recollision de l'électron sur la molécule parent en champ elliptique. Elle sera moins sensible à l'ellipticité du champ laser générateur.

3.3.1 Mesures expérimentales

Pour mettre en évidence les rôles joués par ces orbitales, nous avons effectué une première étude qui consiste à enregistrer l'intensité harmonique en fonction de l'ellipticité du champ laser. Brièvement, décrivons le dispositif expérimental. La manipulation de la polarisation du champ infrarouge se fait au moyen de deux lames demi-onde et d'une lame quart d'onde fixe. Une première lame demi-onde motorisée, tournée de α par rapport à un

axe neutre de la lame quart d'onde, tourne la polarisation linéaire de l'infrarouge et génère une ellipse de degré d'ellipticité $\epsilon = \tan 2\alpha$. Une étude en fonction de l'angle α permet d'enregistrer l'intensité harmonique en fonction de l'ellipticité du champ fondamental ϵ .

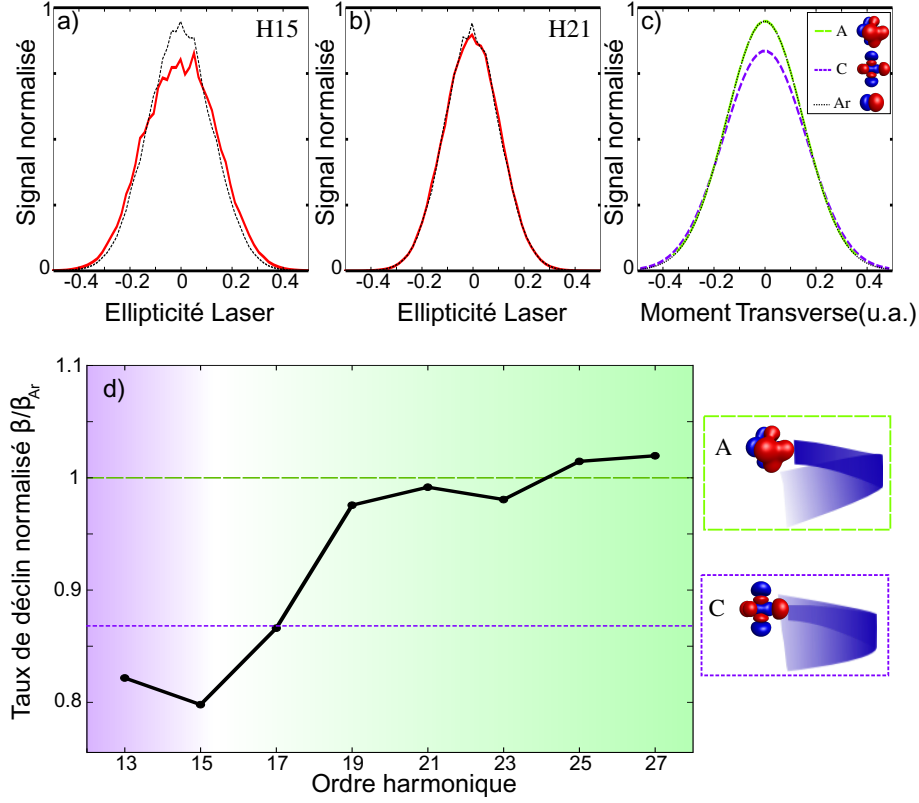


FIGURE 3.14 – Identification des canaux d'ionisation par des mesures harmoniques elliptiques. En haut de la figure : a) Signal harmonique mesuré en fonction de l'ellipticité du laser pour H15 et b) pour H21. La longueur d'onde de génération est 800 nm. SF_6 est en traits pleins rouges et l'argon en pointillés noirs. Les courbes sont normalisées par la même aire. c) Distribution de moment transverse de l'électron calculé pour l'argon et pour les canaux A et C de SF_6 . d) Mesure du taux de déclin du signal harmonique de SF_6 normalisé par celui de l'argon en fonction de l'ordre harmonique. Les lignes horizontales indiquent les taux de déclin théoriques des canaux A et C obtenus à partir de la figure c).

Nous avons représenté l'intensité normalisée des ordres harmoniques 15 et 21 en fonction de l'ellipticité laser générées dans l'argon et SF_6 . Pour l'harmonique 21, les signaux issus des deux gaz de génération ont la même dépendance avec l'ellipticité laser. Pour l'harmonique 15, les décroissances sont différentes : l'intensité de l'harmonique 15 générée dans SF_6 décroît moins vite et est donc moins sensible à l'ellipticité laser, preuve d'une manifestation différente dans l'argon et SF_6 .

Expérimentalement, l'intensité harmonique décroît exponentiellement en fonction du carré de l'ellipticité. On représente donc ce profil par $I_q(\epsilon) = I_q^0 e^{-\beta_q \epsilon^2}$ où q est l'ordre harmonique et β_q le taux de décroissance avec l'ellipticité. La figure 3.14 montre le taux de décroissance de SF_6 normalisé avec celui de l'argon pour les ordres harmoniques de 13 à 27. Au delà de l'harmonique 19, les valeurs de β sont similaires. Un décrochage est

visible à l'harmonique 17. En dessous de cette harmonique, le taux de déclin normalisé est plus faible. Le taux de déclin de l'argon et SF₆ diffère de plus de 20% pour l'harmonique 15 et en dessous de H15. Pour aider à l'interprétation de ces résultats, les taux de déclin théoriques des orbitales A et C ont été calculés à partir des distributions gaussiennes de moments transverses (figure 3.14 c)) [Murray 11]. Ainsi, les valeurs de β calculées et mesurées pour SF₆ ont été normalisées par celles pour l'argon. Nous supprimons la dépendance du signal harmonique en fonction de l'ellipticité liée à la longueur des trajectoires électroniques. Plus la trajectoire électronique dans le continuum est longue, plus le paquet d'ondes électronique s'étale transversalement. En normalisant le taux de déclin de SF₆, nous gardons essentiellement la dépendance du signal harmonique avec l'ellipticité liée aux orbitales. La dépendance des trajectoires électroniques avec la longueur d'onde de génération est alors enlevée.

Jusqu'à l'harmonique 15, la valeur de β/β_{Ar} est similaire à celle du canal C. Nous attribuons le déclin expérimental des harmoniques 19 et au delà dans SF₆ au canal A. La transition se fait autour l'harmonique 17, où l'on observe aussi un minimum dans le spectre harmonique. Il semble donc que l'on peut attribuer deux régions énergétiques : au dessus de l'harmonique 17, le canal d'ionisation dominant est le canal A. En dessous de l'ordre harmonique 17, le canal favorablement ionisé est le canal C.

L'utilisation de cette technique expérimentale présente un intérêt majeur. Elle nous a permis d'identifier les différents bras de l'interférogramme harmonique, sans devoir calculer les éléments de matrice de dipôle de recombinaison. Pour des systèmes polyatomiques, plusieurs contributions, liées à plusieurs canaux d'ionisation, composent le signal harmonique total. L'identification de chacune des contributions est alors d'autant plus complexes. Les calculs de signaux harmoniques doivent alors inclure toutes ces contributions. Pour contourner les difficultés liées à la complexité du système moléculaire étudié, cette technique expérimentale semble adéquate. Elle permet de mesurer le recouvrement entre le paquet d'ondes initial et le paquet d'ondes électronique de retour en fonction de l'ellipticité du champ laser. La mesure de β permet de discriminer les orbitales dont l'extension spatiale diffère notablement.

Dans la suite, nous mesurons l'état de polarisation des harmoniques générées.

3.3.2 Polarimétrie du rayonnement

Une seconde étude complémentaire est réalisée à ellipticité laser fixée et donne une mesure de l'angle de polarisation et de l'ellipticité des harmoniques. Pour plus de détails, le lecteur pourra lire la première section du chapitre 5.

Pour cette seconde étude, à ellipticité fixe, la rotation de la polarisation incidente est contrôlée par une seconde lame demi-onde motorisée, insérée sur le trajet du faisceau incident, après les deux premières lames. Le signal harmonique résultant suit une loi oscillante (une loi de Malus) en fonction de l'orientation de la dernière lame demi-onde. Des mesures de polarimétrie harmoniques sont conduites en insérant avant le réseau XUV un polariseur XUV constitué de trois miroirs argent. Ils constituent un polariseur imparfait réfléchissant trente fois plus la composante de polarisation S que P. À partir de ces résultats, nous pouvons retrouver l'angle de rotation de l'ellipse harmonique et le degré d'ellipticité harmonique. La résolution spectrale et spatiale du détecteur nous permet d'analyser deux types de trajectoires électroniques. Les trajectoires courtes des harmoniques sont collimatées et

étroites spectralement. Les trajectoires longues sont structurées sous forme d'un anneau plus divergent spatialement et spectralement.

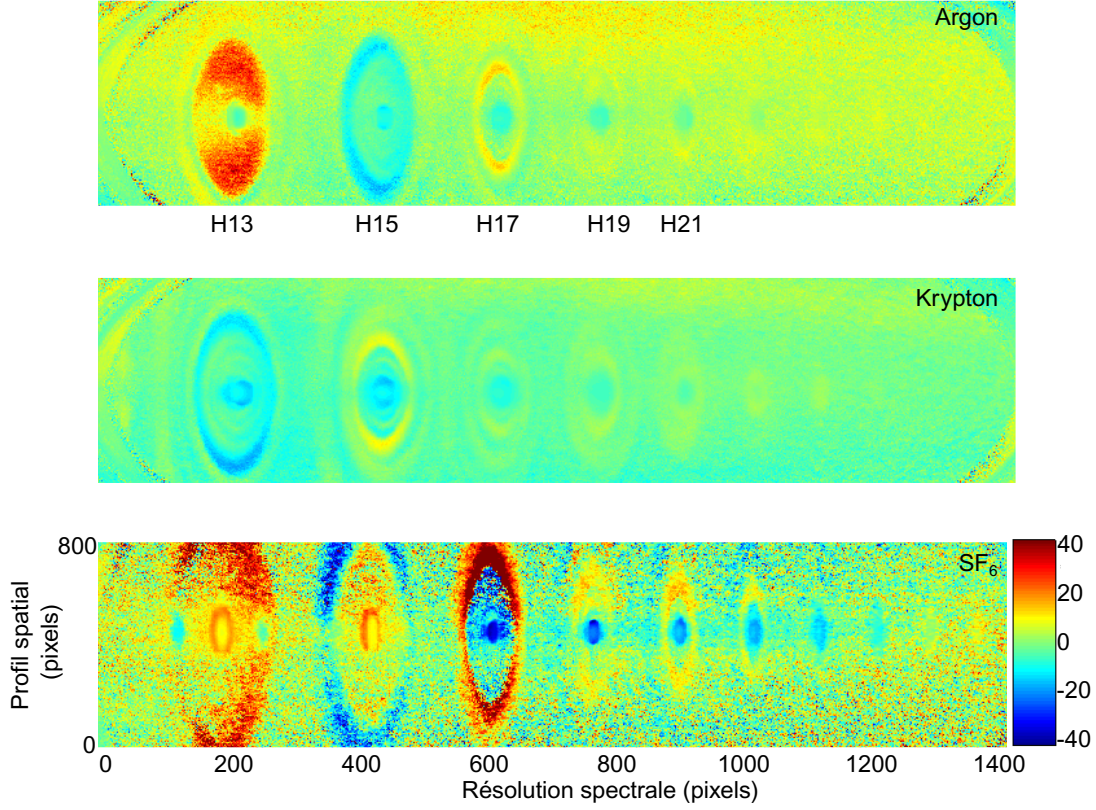


FIGURE 3.15 – Résolution spatiale et spectrale de l'angle de polarisation des différentes harmoniques générées dans a) l'argon, b) le krypton et c) SF_6 à 800 nm. L'échelle des valeurs des angles (exprimés en degrés) est la même pour les trois spectres de même taille.

En figure 3.15, nous avons représenté l'angle de polarisation résolu pixel par pixel des différents ordres harmoniques générés dans trois milieux différents : l'argon ($I_p = 15,76$ eV), le krypton (14 eV) et SF_6 ($I_p^X = 15,7$ eV, pour la HOMO) soumis aux mêmes conditions expérimentales laser. Pour les harmoniques élevées, les valeurs des angles de polarisation sont positives pour les trajectoires longues et négatives pour les trajectoires courtes quel que soit le milieu de génération. Pour les harmoniques basses juste au dessus du seuil d'ionisation, les trajectoires longues d'une harmonique particulière présentent un comportement singulier : il s'agit de l'harmonique 13 pour le krypton et 15 pour l'argon. Les angles de polarisation sont de signe opposé, comparés aux autres harmoniques. Le spectre généré dans SF_6 présente aussi cette tendance. Les trajectoires longues de l'harmonique 15, comme pour l'argon ont des angles de polarisation négatifs. Lorsque la valeur du potentiel d'ionisation de la molécule augmente, l'ordre harmonique concerné par cet effet est plus grand. Pour des valeurs de potentiel d'ionisation similaires, comme pour l'argon et SF_6 , ce phénomène apparaît pour le même ordre harmonique. Cet effet semble être corrélé à des effets de seuil d'ionisation.

De plus, des différences notables sont observées entre les spectres générés dans l'argon et SF_6 . Notamment, on observe une transition au niveau de l'harmonique 17 dans le spectre

généré dans SF₆. Les signes des angles de polarisation des trajectoires courtes changent. Cette caractéristique pourrait bien être liée aux propriétés du milieu générateur lui-même.

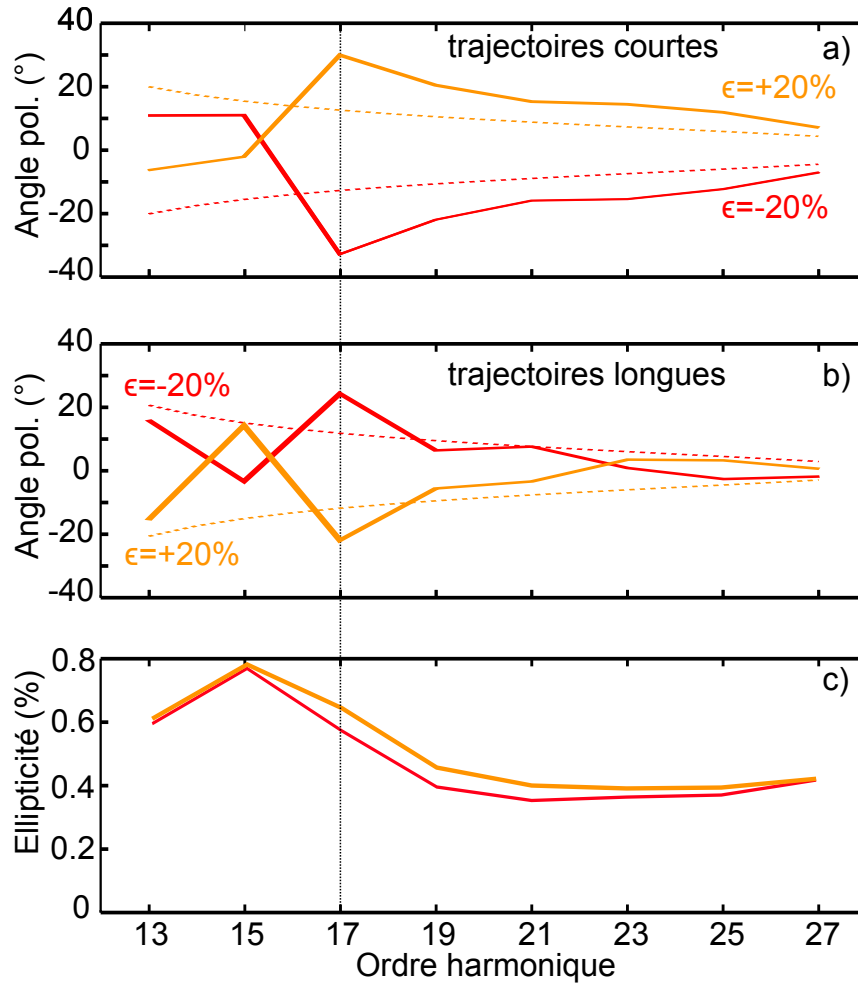


FIGURE 3.16 – Signal harmonique généré dans SF₆ avec $\pm 20\%$ d'ellipticité laser, de longueur d'onde 800 nm. L'angle de recollision théorique (lignes en pointillées) et la direction de polarisation harmonique mesurée (lignes pleines) sont montrés pour les trajectoires courtes en a) et longues b). L'ellipticité harmonique mesurée correspondante aux trajectoires courtes est représentée en c) (valeur absolue).

Des calculs SFA (Approximation en Champ fort), détaillés dans le chapitre 1, ont permis de déterminer les angles de polarisation des harmoniques pour les trajectoires courtes et longues avec 20 % d'ellipticité du champ électrique. Le potentiel d'ionisation est pris à 15,6 eV. Les angles de polarisation calculés des trajectoires courtes et longues sont tracés en pointillés en figure 3.16 a) et b).

Au delà de l'harmonique 17, l'inversion de signe entre les trajectoires courtes et longues est bien reproduite par les calculs. Les angles de polarisation des trajectoires courtes décroissent avec l'ordre harmonique pour 20% d'ellipticité laser et croissent pour les trajectoires longues. Leurs valeurs tendent vers zéro pour les ordres harmoniques élevés.

La figure 3.16 montre aussi les mesures effectuées dans SF₆ avec $\pm 20\%$ d'ellipticité laser. Les angles de rotation de l'ellipse et le degré d'ellipticité du rayonnement pour chaque

harmonique et pour deux types de trajectoires sont tracés en traits pleins. Pour les ordres élevés, les valeurs théoriques et expérimentales coïncident pour les deux types de trajectoires. En revanche, pour les trajectoires longues de l'harmonique 15, le calcul est mis en défaut. Pour les faibles ordres harmoniques, théorie et expérience ne coïncident pas. Les variations brutales des valeurs d'angle de polarisation mesurées ne sont pas reproduites par le calcul, qui n'inclut pas les effets de résonance, autoionisation ou de structures particulières liées à la spectroscopie de la molécule.

Détaillons les résultats expérimentaux que nous avons obtenu. De nouveau, une transition est visible à l'harmonique 17 pour toutes ces observables. L'angle de polarisation des harmoniques pour -20% et 20% ont des comportements parfaitement opposés ce qui confirme la symétrie de nos mesures. La rotation de l'angle de polarisation de l'ellipse harmonique par rapport au champ laser est une signature claire de la symétrie des orbitales. Pour une orbitale de symétrie sphérique, la direction de polarisation des harmoniques est égale à l'angle de recollision. La contribution à la génération d'harmoniques d'orbitales moléculaires d'autres symétries va se traduire par une déviation de l'angle de polarisation par rapport à l'angle de recollision. Les angles de polarisation ϕ des trajectoires courtes ont des faibles valeurs en dessous de l'harmonique 17. À l'harmonique 17, il se produit un changement de signe. Les valeurs des angles atteignent 30 degrés puis décroissent. Cette observation confirme l'implication de différentes orbitales moléculaires dans le processus de génération.

Les trajectoires longues montrent plus de structures avec des changements de signe dans différentes régions du spectre pour les harmoniques 15, 17 et 23. Ces sauts peuvent être la manifestation de processus dynamiques de la génération d'harmoniques puisque les trajectoires courtes et longues sondent des instants différents d'ionisation et de recombinaison. Cette hypothèse peut être vérifiée en jouant sur l'intensité laser. Nous avons tracé en figure 3.17 l'angle de polarisation des différentes harmoniques résolu spatialement et spectralement en fonction de l'intensité laser. Pour les trajectoires courtes, les angles changent mais le changement de signe reste entre l'harmonique 15 et 17.

Malheureusement, nous ne pouvons pas conclure pour les trajectoires longues qui ne sont plus détectées car le signal devient trop faible.

L'ellipticité des harmoniques est mesurée pour les trajectoires courtes. Elle atteint 80% pour l'harmonique 15 et chute à 40% pour des ordres harmoniques au dessus de l'harmonique 17. Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à cette nouvelle découverte. Accéder à des degrés d'ellipticité élevés est une chose remarquable pour la génération d'harmoniques et ce, avec seulement 20 % d'ellipticité laser. Avec ces expériences, nous disposons d'une nouvelle source femtoseconde, XUV, compacte et de polarisation quasi-circulaire.

Cette étude montre la sensibilité du signal harmonique aux orbitales moléculaires. L'angle de polarisation des harmoniques révèle une signature différente pour les trajectoires courtes et longues et un saut de valeurs à l'harmonique 17. Ce comportement est cohérent avec le changement d'orbitale dominante de part et d'autre de l'harmonique 17. Les fortes ellipticités mesurées trouvent vraisemblablement leur origine dans une résonance avec un état autoionisant pour le canal C et avec une résonance de forme pour le canal A. Des calculs très récents effectués par Bernard Pons confirment cette hypothèse.

La génération d'harmoniques dans ce système moléculaire est extrêmement intéressant. La signature des différents canaux d'ionisation impliquées lors de l'ionisation tunnel peut être "lue" dans les différents ordres harmoniques. La phase relative des différentes har-

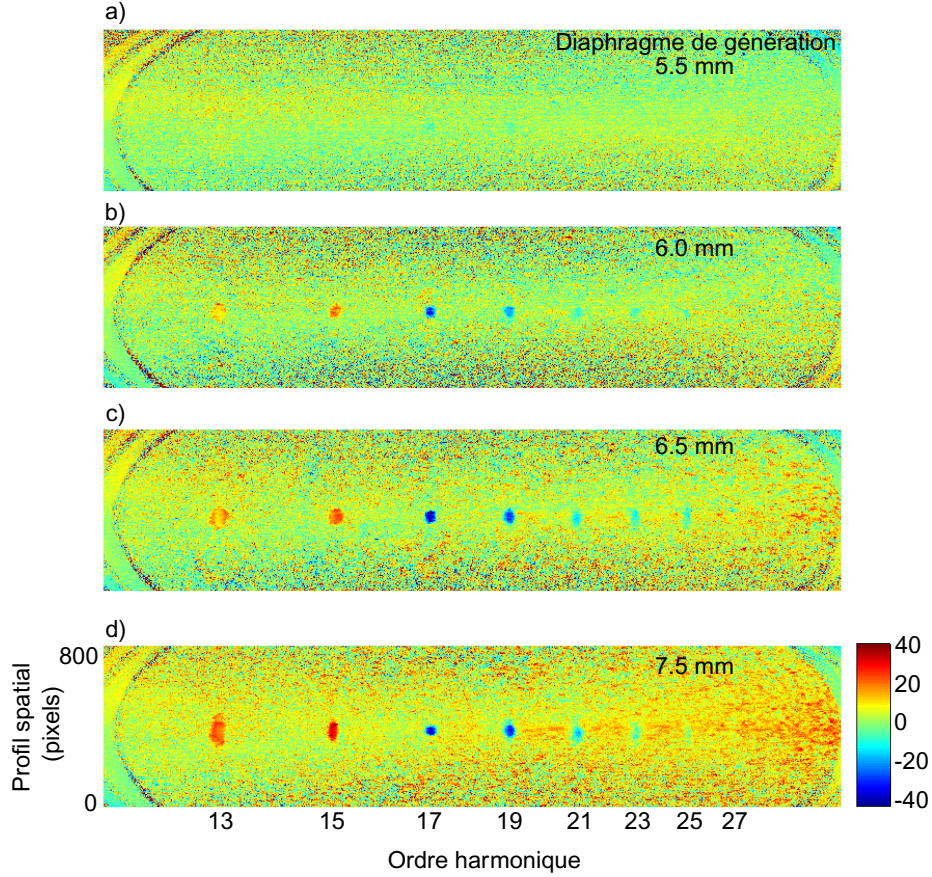


FIGURE 3.17 – Étude en fonction de l'intensité laser infrarouge des angles de polarisation des harmoniques générées dans SF₆ résolus pixel par pixel. a) l'ouverture du diaphragme est de 5,5 mm. b) pour 6 mm, l'énergie mesurée après la lentille est de 340 μJ . c) ouverture de 6,5 mm soit 420 μJ et d) 7,5 mm, estimée à 500 μJ environ.

moniques peut être mesurée par métrologie attoseconde. Elle peut alors être une mesure indirecte des canaux impliqués dans le processus de génération d'harmoniques.

3.4 Métrologie attoseconde : mesure RABBIT

Ces mesures ont été faites en salle Aurore 3 par Ghita Geoffroy, Nikita Federov, Yann Mairesse et Jérôme Gaudin. Je n'y ai pas participé directement.

3.4.1 Principe

L'acronyme RABITT signifie en anglais Resolution of Attosecond Beatings by Interference of Two-photon Transitions [Paul 01]. C'est une méthode de caractérisation d'im-

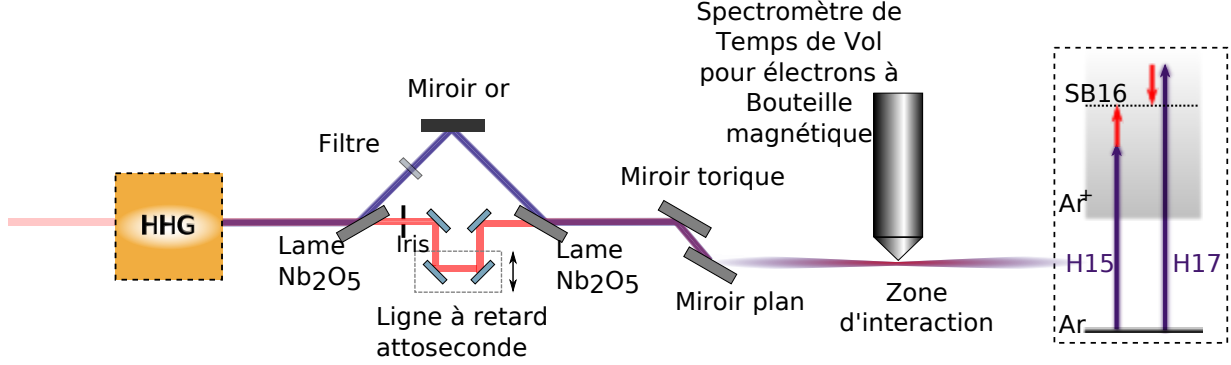


FIGURE 3.18

pulsions attosecondes qui mesure la phase relative entre deux harmoniques consécutives. Ces mesures sont basées sur la photoionisation d'un gaz cible (ici, il s'agit de l'argon) par le rayonnement harmonique en présence d'un champ laser fondamental perturbatif, appelé aussi champ d'habillage [Véniard 96], [Muller 02]. Le spectre de photoélectrons enregistré par un spectromètre de temps de vol est alors composé de pics principaux correspondant à l'absorption des harmoniques et de pics satellites interposés. Ces pics correspondent à l'absorption à un photon d'une harmonique et à l'absorption ou l'émission d'un photon infrarouge (cf figure 3.18). Chaque pic satellite provient de l'interférence de deux chemins d'ionisation possibles : l'absorption d'une harmonique d'ordre $q-1$ et d'un photon infrarouge ou bien l'absorption de l'harmonique $q+1$ et l'émission d'un photon infrarouge. L'intensité des pics satellites est enregistrée en fonction du délai XUV-IR et la phase des oscillations du pic satellite q : ϕ_q^{SB} encode des informations sur la phase relative entre les deux harmoniques consécutives $q-1$ et $q+1$ avec $\phi_q^{SB} = \Delta\varphi_q + \Delta\phi_q^{at}$, où $\Delta\varphi_q = \varphi_{q+1} - \varphi_{q-1}$ est la différence de phase entre l'harmonique $q-1$ et $q+1$ et ϕ_q^{at} est une phase corrective intrinsèque au gaz atomique ionisé. On retrouve alors les différences de phases moyennes entre harmoniques [Mairesse 03].

3.4.2 Résultats expérimentaux

La figure 3.19 regroupe les valeurs de phases harmoniques moyennes pour les différentes harmoniques générées dans SF_6 et l'argon. L'argon nous sert de système atomique de référence. On renormalise les temps d'émission de toutes les pics satellites par le pic satellite d'ordre 12. Les barres d'erreurs sont évaluées à partir de trois mesures successives. Les temps d'émission ont été évalués modulo 1333 as soit une demi période laser. Les temps d'émission augmentent linéairement avec l'ordre harmonique de la même manière pour les deux systèmes. La variation du temps d'émission reflète la dispersion temporelle des trajectoires électroniques qui mènent à l'émission de différentes harmoniques. Il s'agit de la dérive de fréquence d'une harmonique à l'autre, qui a déjà été mesurée [Mairesse 03]. Les harmoniques d'ordre plus faible sont émises avant les plus élevées pour les trajectoires courtes, comme décrit au chapitre 1. Les différences de phase mesurées dans l'argon et SF_6 sont très différentes pour le pic satellite 16. Cela reflète la différence de phase entre

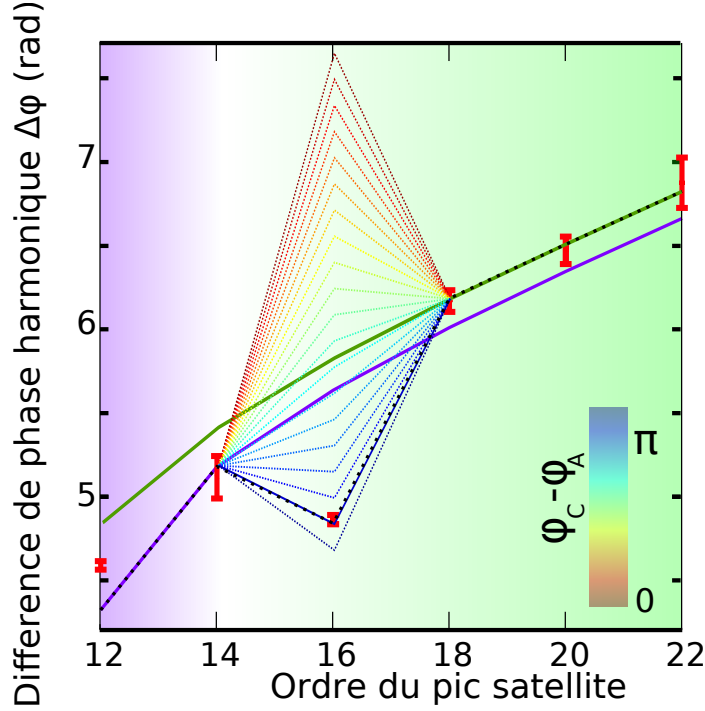


FIGURE 3.19 – Différence de phase harmonique des différents pics satellites correspondant aux signaux des pics satellites enregistrés en fonction du délai entre l'InfraRouge et les harmoniques (générées à 800 nm). Les points expérimentaux avec les barres d'erreurs sont représentés (pour trois mesures consécutives). Les résultats théoriques de l'analyse du point selle pour les canaux A (vert) et C (violet) sont représentés en traits pleins. Pour le pic satellite 16, un ajout d'une phase additionnelle $\varphi_C - \varphi_A$ est calculée pour des valeurs de 0 à π par pas de $0,05\pi$ en traits pointillés. La valeur théorique en accord avec la phase relative expérimentale est de $0,95\pi$.

l'harmonique 15 et 17, en accord avec les mesures effectuées par [Rothhardt 12].

Des calculs de phases harmoniques ont été reportés sur la figure 3.19. Il s'agit de calculs effectués dans le cadre de l'approximation en champ fort qui utilisent la méthode du point selle. Ces phases ont été calculées pour les deux potentiels d'ionisation correspondant aux canaux d'ionisation A et C dominants dans le processus de génération. Les valeurs de phases théoriques du canal C calculées pour les pics satellites 12 et 14 sont en accord avec les valeurs expérimentales. À partir du pic 18, les phases expérimentales sont celles attendues pour des harmoniques générées à partir du canal A. Le satellite 16 provient de l'interférence de deux processus d'ionisation : l'un avec l'harmonique 15, l'autre avec l'harmonique 17. La phase théorique calculée doit donc prendre en compte les deux canaux d'ionisation : $\varphi_{SB} = \varphi_A^{17} - \varphi_C^{15}$. La valeur trouvée augmente de 2 radians par rapport au pic satellite 14. Or, expérimentalement, la valeur décroît. Il existe donc un déphasage additionnel due à l'émission harmonique entre les canaux A et C mesurable expérimentalement. On le notera $\varphi_C - \varphi_A$. En faisant varier continument cette quantité, les résultats expérimentaux sont reproduits pour un déphasage de $0,95\pi$ radians. Cette différence de phase est probablement due à la phase des éléments de matrice de recombinaison. La valeur de π pourrait être la signature du rôle de la résonance.

Nous montrons alors la sensibilité de ces mesures de spectroscopie cohérente aux effets

comme l'autoionisation et la résonance de forme sur les phases harmoniques.

3.5 Conclusion et perspectives

Nous avons utilisé différentes techniques dans le but d'étudier la génération d'harmoniques dans un système polyatomique non alignable. Les mesures en covariance indiquent la contribution de plusieurs canaux d'ionisation, proche en énergie accessibles lors de l'ionisation en champ fort. Comme les pics dans le spectre ATI sont espacés en énergie d'un photon laser, des études en fonction de la longueur d'onde ont permis de résoudre les contributions multiples et révèlent la participation de plusieurs canaux d'ionisation. Deux d'entre eux : A et C ont une forte probabilité d'ionisation calculée. Aujourd'hui, les analyses sur les résultats CRATI continuent. Certains fragments, comme SF_4^+ et SF_3^+ , sont issus majoritairement des canaux d'ionisation A et B, l'étude de ces fragments en fonction de l'éclairement laser peuvent apporter plus d'informations sur la réponse de ces canaux d'ionisation qui présentent des phénomènes de résonance de forme.

Les mesures de spectre harmonique dans SF_6 révèlent un minimum autour de 26 eV. Un modèle simple de génération d'harmoniques a montré que ce minimum était lié à une transition des canaux d'ionisation dominants dans le mécanisme de génération de la HOMO-3 (canal d'ionisation C) pour les ordres harmoniques faibles vers la HOMO-1 (canal d'ionisation A) pour des harmoniques au dessus de l'ordre 17. Les mesures de polarimétrie montrent une variation spectaculaire de la polarisation de part et d'autre de ce minimum ce qui corrobore l'implication de plusieurs orbitales et d'une transition de l'orbitale dominante. Comme perspective, il est intéressant de reproduire ces mesures à différentes longueurs d'onde de génération, ce qui change la trajectoire de l'électron dans le continuum et voir si cela modifie les angles de polarisation du spectre harmonique que nous avons observé.

De plus, l'harmonique 15 présente une très forte ellipticité atteignant 80 % au voisinage de cette transition, résultat assez surprenant. Des récents calculs, effectués dans le groupe par Bernard Pons, montrent que les effets de résonance, présents à ces énergies sont responsables de la forte ellipticité du rayonnement harmonique. Les mesures RABBIT donnent accès à la phase de ces canaux d'ionisation avec un comportement singulier du pic satellite 16, encodant la réponse simultanée des deux canaux A et C.

L'extension à des mesures dynamiques de SF_6 , rajoutant un degré de liberté supplémentaire (nucléaire) est une étude complémentaire à celles détaillées dans ce chapitre. La géométrie de la molécule peut être modifiée en initiant des mouvements nucléaires, ce qui change inévitablement les structures spatiales de chaque orbitale impliquée dans le mécanisme de génération et peut perturber les contributions relatives des différents canaux d'ionisation. À l'aide de mesures de spectroscopie harmonique, nous pouvons mesurer ces modifications. L'excitation moléculaire peut être résolue en étudiant la réponse temporelle du signal harmonique. Ce sera l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 4

DYNAMIQUES VIBRATIONNELLES DE SF₆ ÉTUDIÉES PAR DES TECHNIQUES INTERFÉROMÉTRIQUES

La génération d'harmoniques dans les molécules polyatomiques est un processus complexe résultant de la sommation cohérente des contributions issues de différents canaux ionisés en champ fort. En générant des harmoniques dans un milieu non excité composé de SF₆, l'utilisation d'une combinaison de techniques avancées nous a permis de les identifier.

Nous avons conclu que les ordres harmoniques inférieurs à 17 sont générés principalement à partir du canal d'ionisation C. Pour des énergies supérieures à 25 eV, le canal d'ionisation A contribue largement au signal harmonique total. Ces deux canaux d'ionisation, C et A, présentent respectivement des phénomènes de résonance de forme et d'autoionisation.

Pour compléter ces études, il est intéressant d'étudier l'influence des mouvements nucléaires sur le mécanisme de génération d'harmoniques dans SF₆.

- Les probabilités d'ionisation tunnel à partir de chaque canal peuvent dépendre de la géométrie de la molécule et varier.
- Les variations de potentiels d'ionisation au cours des mouvements nucléaires vont induire notamment des variations de la phase harmonique ($\varphi = \Delta I_p \tau$).
- Les éléments de matrice de recombinaison vont être également sensibles à la structure de l'orbitale.

La modification des degrés de liberté nucléaires des molécules va alors changer à la fois l'amplitude et la phase de chaque chemin interférométrique participant au signal harmonique total. Comme plusieurs canaux d'ionisation participent au processus de génération d'harmoniques, cette étude nous renseignera alors sur la réponse de ces canaux d'ionisation et donc aussi sur le rôle des résonances lorsque les noyaux sont en mouvement.

Dans ce chapitre, nous étudierons la dynamique vibrationnelle de SF₆ induite par diffusion Raman stimulée impulsionnelle à l'aide de la spectroscopie harmonique. Trois modes vibrationnels actifs Raman sont détectés ainsi que la dynamique de dimères de SF₆. Au moyen de diverses techniques interférométriques, couplées à des calculs, l'étude révèle la réponse du signal harmonique en amplitude et en phase liées aux mouvements nucléaires.

Pour cette étude, nous emploierons deux techniques expérimentales : l'une est le réseau d'excitation transitoire qui fera l'objet de la première partie de ce chapitre où nous observerons notamment la dynamique lente du dimère de SF₆. L'autre est la génération d'harmoniques à deux sources, détaillée dans la seconde partie de ce chapitre.

4.1 Modes vibrationnels de SF₆

Une molécule non linéaire composée de N atomes possède $3N-6$ modes de vibrations. SF₆, avec ses 7 atomes possède donc 15 modes vibrationnels. Certains modes sont dits dégénérés lorsqu'ils ont la même énergie et des représentations irréductibles identiques. Selon la théorie des groupes, un groupe est l'ensemble des opérations faisant coïncider un objet symétrique. Ces opérations sont par exemple la rotation autour d'un axe, la réflexion par rapport à un plan miroir ou l'inversion en un point. Une représentation d'un groupe est l'ensemble des matrices correspondant chacune à une opération simple du groupe. Lorsqu'il n'est plus possible de trouver de transformation de similitude qui réduirait toutes les matrices de la représentation, on a une représentation irréductible (ce langage provient de l'algèbre matricielle).

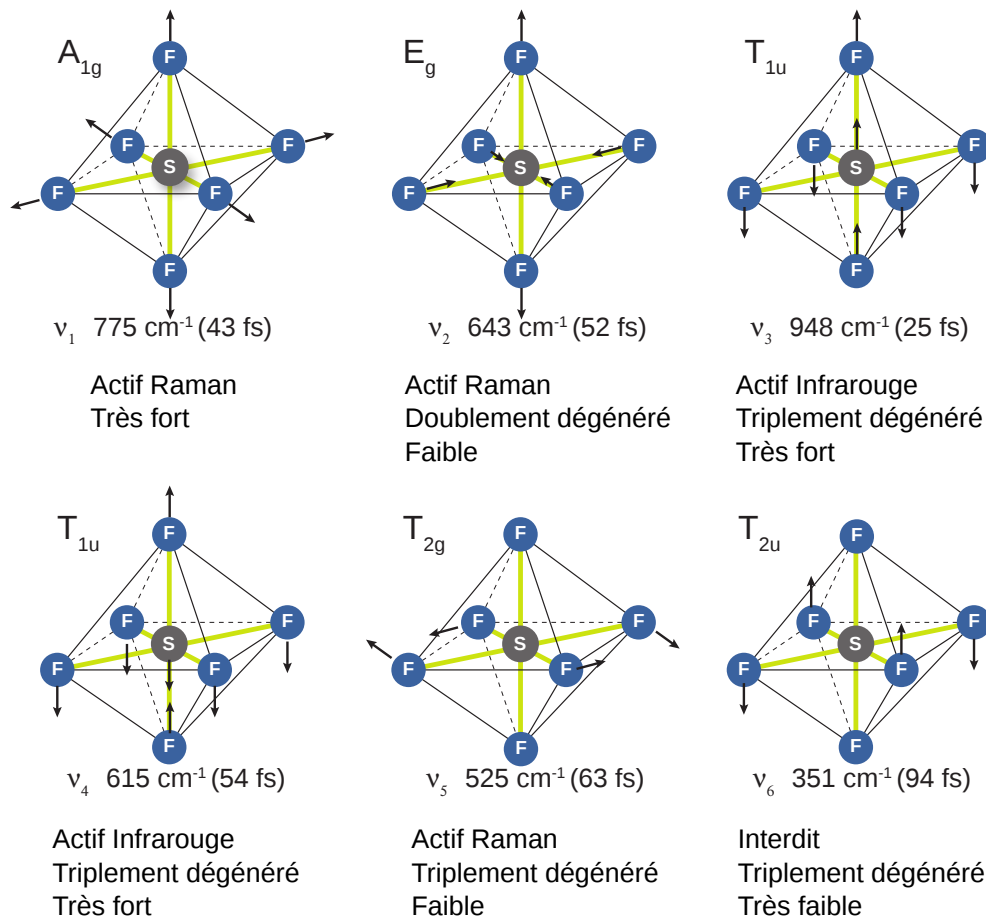


FIGURE 4.1 – Les différents modes de vibrations de SF₆. Il est indiqué le nombre d'onde, la période vibrationnelle et l'activité de chaque mode vibrationnel ([Herzberg 91]). Figure extraite de [Wagner 06].

L'hexafluorure de soufre est un octaèdre régulier, de représentation irréductible O_h . SF₆ possède 6 modes vibrationnels fondamentaux, appelés aussi modes normaux. Ils sont présentés en figure 4.1 :

- Le mode ν_1 appartenant à la représentation irréductible A_{1g} est non dégénéré.
- Le mode ν_2 appartenant à la représentation irréductible E_g est doublement dégénéré.

- Quatre modes sont triplement dégénérés : 2 appartenant à la représentation irréductible T_{1u} : ν_3 et ν_4 , 1 appartenant à la représentation irréductible T_{2g} : ν_5 et un appartenant à la représentation irréductible T_{2u} qui est ν_6 .

En 1934, le spectre Raman étudié par Yost et al. révèle trois modes vibrationnels à 522, 642 et 776 cm^{-1} . Le spectre infrarouge présente deux modes autour de 615 et 948 cm^{-1} . Les modes actifs Ramans sont les modes ν_1 , ν_2 , ν_5 . Les modes ν_3 , ν_4 sont actifs InfraRouge et ν_6 est inactif.

La spectroscopie d'harmoniques d'ordre élevé permet de détecter des excitations moléculaires, comme par exemple la dynamique vibrationnelle de N_2O_4 (cf chapitre 3). De faibles modifications structurales de la molécules peuvent induire de fortes modulations du signal harmonique, ouvrant la voie à des études de dynamiques moléculaires plus complexes.

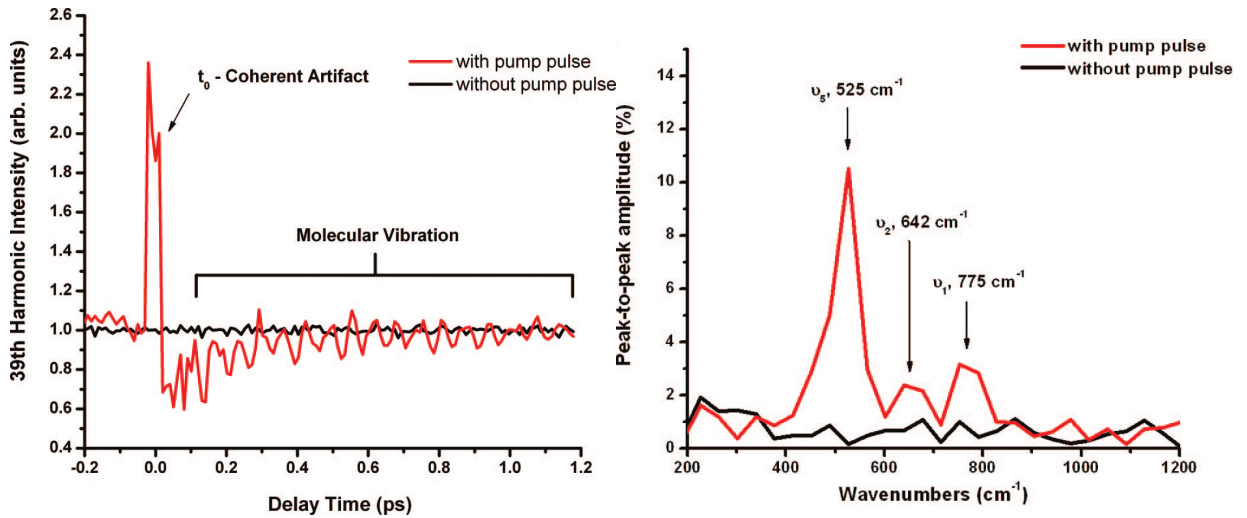


FIGURE 4.2 – a) Intensité de l’harmonique 39 produite dans du SF_6 excité vibrationnellement en fonction du délai pompe-sonde. La courbe rouge/noire montre le signal harmonique en présence/absence de l’impulsion pompe. b) Transformée de Fourier discrète du signal harmonique temporelle de l’harmonique 39 de a). Les intensités pompe et sonde sont respectivement de : $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ et $3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Figure extraite de [Wagner 06].

En 2006, Wagner et al. ont mesuré le signal harmonique produit dans des molécules de SF_6 excités vibrationnellement [Wagner 06]. Pour une modification relative de 1% de la longueur de liaison de la molécule S-F, l’intensité harmonique générée dans SF_6 varie d’environ 10 %. Afin d’illustrer cette sensibilité, l’évolution temporelle du signal de l’harmonique 39 est montrée en figure 4.2 a). Les modes vibrationnels observés sont au nombre de trois pour des ordres harmoniques de 19 à 47. La transformée de Fourier discrète du signal de l’harmonique 39 (figure 4.2 b)) présente alors un pic dominant à 525 cm^{-1} assigné au mode ν_5 , un autre de haute amplitude à 775 cm^{-1} , assigné au mode ν_1 et le dernier, plus faible, est assigné au mode ν_2 à 642 cm^{-1} . Ces mesures de spectroscopie harmonique détectent donc les trois modes Raman actifs identifiés par [Herzberg 91]. Ces mesures ont été couplées à des travaux théoriques effectués par [Walters 07], [Walters 09]. Les différentes étapes prises en compte lors du calcul sont illustrées par la figure 4.3. Le paquet

d'ondes vibrationnelles est calculé en résolvant l'équation de Schrödinger. Walters et al. considèrent que seuls quelques états vibrationnels sont peuplés sous l'effet de l'interaction de l'impulsion pompe avec le système. Le système évolue alors librement (pris en compte avec la matrice M), jusqu'à l'interaction avec l'impulsion sonde. Les étapes d'ionisation et de recombinaison peuvent modifier les dynamiques initiées. Ces changements sont pris en compte avec les matrices calculées I (pour ionisation) et R (pour recombinaison). La dynamique de l'ion vibrationnellement excité entre les étapes d'ionisation et de recombinaison est considéré au moyen du calcul de la matrice N . Les dipôles harmoniques de l'état fondamental et de l'état excité sont alors calculés à partir du paquet d'ondes initial évoluant selon l'influence de toutes ces matrices. Elles représentent l'influence de chacune des étapes du processus de génération sur la dynamique du système.

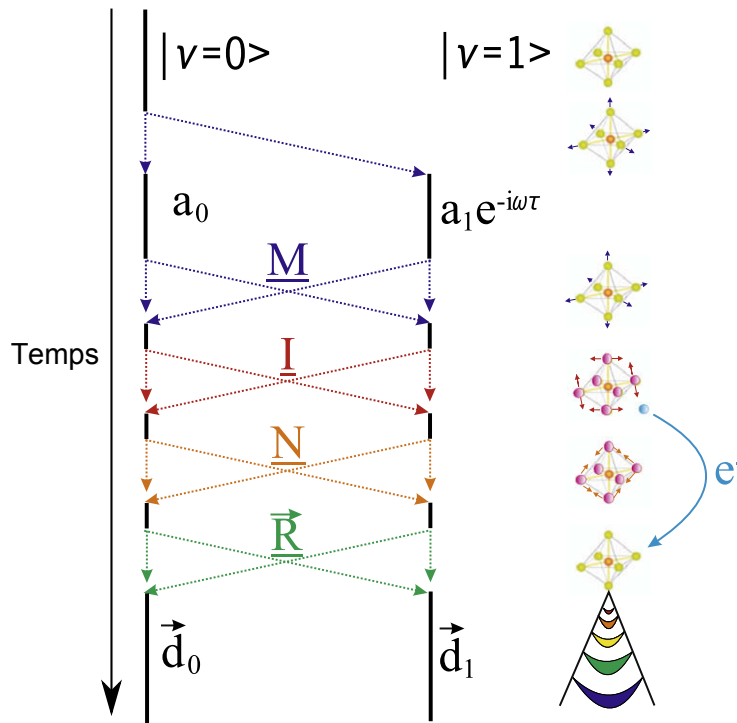


FIGURE 4.3 – À la fin de l'interaction avec l'impulsion pompe, la molécule est dans une superposition d'états vibrationnels. Jusqu'au délai τ , le paquet d'ondes vibrationnelles évolue (M). Il est alors sondé par une deuxième impulsion à l'instant d'ionisation (I). La dynamique vibrationnelle entre l'instant d'ionisation et de recombinaison du paquet d'ondes ionique est considérée (N). L'électron éjecté évolue dans le continuum. Puis, il recombine sur la molécule parent (R).

Le signal harmonique calculé est alors sensible majoritairement au mode de vibration ν_1 . Ces calculs ne prennent en compte qu'un seul canal d'ionisation et considèrent l'ordre harmonique 39, comme pour l'expérience de [Wagner 06]. Les poids relatifs de chaque contribution des modes vibrationnels calculés par [Walters 07] et [Walters 09] et résumés dans le tableau 4.4 sont en désaccord avec les résultats expérimentaux [Wagner 06]. En conclusion, le signal harmonique théorique est dominé par la contribution du mode vibrationnel ν_1 alors que le signal harmonique expérimental est dominé par la contribution du mode ν_5 . Notons que plusieurs mesures expérimentales ont été réalisées par Wagner et al.,

à chaque fois le mode dominant reste le mode ν_5 , mais les poids relatifs fluctuent. Pour comparer avec nos mesures, nous utiliserons les valeurs de ce tableau, mais il est important d'avoir à l'esprit que ces poids relatifs ne sont pas des valeurs robustes, d'une mesure à l'autre.

	Mode		Expérience 1	Expérience 2	Signal total théorique
ν_1	A _{1g}	775 cm ⁻¹	32%	41%	87%
ν_5	T _{2g}	525 cm ⁻¹	55%	48%	6%
ν_2	E _g	643 cm ⁻¹	13%	11%	7%

FIGURE 4.4 – Calcul des modulations pic à pic de chaque mode vibrationnel. Les deux premiers états vibrationnels sont pris en compte. Seul le canal d'ionisation HOMO est considéré dans le processus de génération d'harmoniques. Le mode A_{1g} à 775 cm⁻¹, complètement symétrique est dominant avec les calculs. Les expériences nommées 1 et 2 dans le tableau, réalisées par le groupe de Wagner, donnent le mode T_{2g}, à 525 cm⁻¹ dominant.

Après avoir employé une caractérisation complète du processus de génération d'harmoniques dans SF₆ statique, nous nous sommes intéressés à la sensibilité des harmoniques générées dans des molécules excitées par Diffusion Raman Stimulée impulsienne. Précédemment, nous avons révélé que le processus de génération d'harmoniques dans SF₆ statique pouvait se produire à partir de différents canaux d'ionisation : les ordres faibles sont générées essentiellement à partir du canal d'ionisation C soit la HOMO-3, les ordres harmoniques au dessus de 17 sont générés principalement à partir du canal A (HOMO-1).

L'excitation vibrationnelle des molécules modifie les distances internucléaires. Or, chacune des étapes du processus de génération est sensible à ces changements de géométrie moléculaire. Les valeurs de potentiel d'ionisation peuvent changer ainsi que les structures spatiales des orbitales moléculaires. Le signal harmonique mesuré, somme cohérente des signaux harmoniques issus des différents canaux d'ionisation peut être vu comme un interférogramme. Il est alors modifié lorsque les molécules sont soumises à une excitation vibrationnelle.

Contrairement aux études précédentes, nos dispositifs expérimentaux de type pompe-sonde nous permettent de détecter des ordres harmoniques plus faibles de 9 à 27, générés à partir de canaux d'ionisation différents. Nous pouvons ainsi analyser la réponse des canaux d'ionisation A et C aux mouvements nucléaires de la molécule.

Pour cela, nous avons utilisé deux techniques expérimentales. Les différents paramètres mesurés par chacune de ces techniques apportent des informations complémentaires et nouvelles par rapport aux études précédentes concernant les dynamiques vibrationnelles de SF₆ :

- le réseau transitoire d'excitation est une technique expérimentale largement utilisée en spectroscopie conventionnelle et maintenant étendue aux mesures XUV [Mairesse 08]. Il s'agit d'une modulation spatiale de l'excitation (ici, vibrationnelle) à l'aide de l'interférence de deux faisceaux pompes. Nous avons accès à l'amplitude et à la phase des oscillations du signal harmonique des molécules excitées et non excitées.

- la génération d’harmoniques à deux sources est basée sur une mesure d’interférences entre deux sources harmoniques. Une des deux sources est générée dans un milieu moléculaire excité vibrationnellement. La seconde sert de référence. La mesure de la phase et de l’amplitude de l’interférogramme donne accès à des informations sur les dynamiques vibrationnelles.

Dans la suite, nous verrons l’apport de telles techniques interférométriques par rapport à des mesures harmoniques conventionnelles. D’abord, nous détaillerons la technique du réseau transitoire d’excitation, puis celle des deux sources. Nous comparerons les résultats de ces deux techniques entre elles et aux résultats obtenus par [Wagner 06].

4.2 Réseau Transitoire d’Excitation (RTE)

La technique d’excitation par réseau transitoire a été développée afin de permettre l’étude de dynamiques dont l’excitation est peu efficace. En général, le signal est alors dominé par le signal provenant de molécules non excitées. Il est difficile d’extraire du bruit le signal utile provenant des molécules excitées. Cette technique est basée sur une modulation spatiale de l’excitation. Elle a d’abord été introduite pour des études de spectroscopie conventionnelle, dès 1982 [Levenson 82]. En 2007, elle a été mise en oeuvre pour étudier des dynamiques rotationnelles de molécules en spectroscopie non linéaire [Rouzee 07]. Un an plus tard, la technique a été transposée pour des études de spectroscopie harmonique [Mairesse 08]. À l’aide de la génération d’harmoniques, elle a permis la mesure de dynamiques de relaxation vibronique ultra-rapide au sein de molécules de NO₂, et notamment des dynamiques de relaxation à travers l’intersection conique [Ruf 12a]. En 2013, elle a aidé à révéler des dynamiques de dissociation moléculaires pour des molécules de CH₃I et CF₃I [Tehlar 13]. Durant cette thèse, nous avons mesuré des dynamiques vibrationnelles de molécules polyatomiques comme SF₆, à l’échelle femtoseconde au moyen de cette technique.

4.2.1 Principe

Le principe de la technique est schématisée sur la figure 4.5.

Le réseau transitoire d’excitation est créé à partir de deux faisceaux pompes. Ces deux impulsions pompes, synchronisées dans le temps, interfèrent de façon non colinéaire (les deux faisceaux se croisent avec un angle θ) au niveau de la zone d’interaction. Des franges d’interférences spatiales se forment dans la zone de recouvrement des deux faisceaux. L’interaction entre le milieu moléculaire et les faisceaux pompes produit une modulation spatiale de l’excitation, assimilables à deux réseaux périodiques en opposition de phase des populations des molécules excitées et non excitées, voir figure 4.5. Afin de sonder les dynamiques moléculaires initiées, une troisième impulsion est retardée et génère dans ce milieu des harmoniques d’ordre élevé. En champ lointain, l’émission harmonique va alors être diffractée. Les ordres zéro, un et moins un sont généralement observés pour une modulation sinusoïdale. L’ordre 0 de diffraction correspond à la transformée de Fourier de la valeur moyenne des modulations spatiales du champ harmonique en champ proche. Le rapport des populations des molécules excitées et non excitées associé à l’ordre 0 est de $\frac{r/2}{1-r/2}$. r est la proportion de molécules excitées. Les ordres 1 et -1 correspondent à la transformée de Fourier des modulations périodiques du réseau autour de cette valeur moyenne. Le rapport

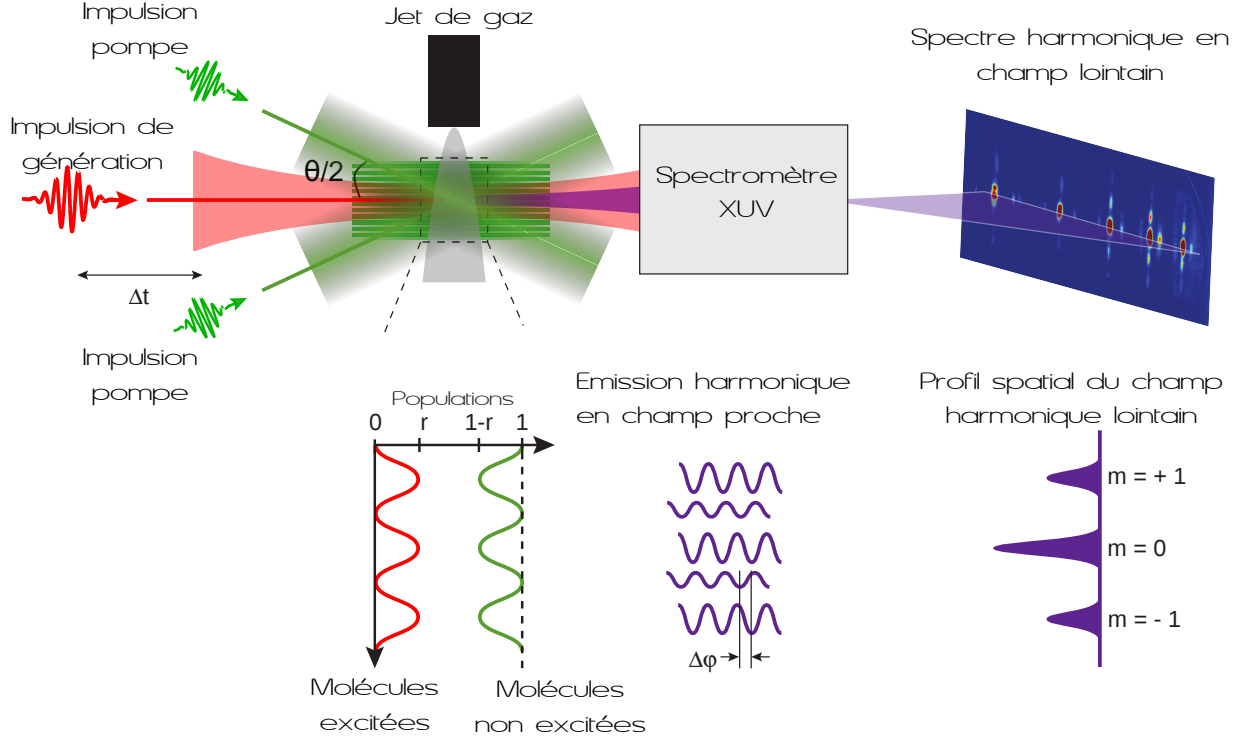


FIGURE 4.5 – Dispositif expérimental permettant de créer un réseau transitoire d'excitation. Les deux faisceaux pompes se croisent avec un angle θ et créent un réseau d'excitation moléculaire. Les populations des molécules excitées et non excitées sont modulées sinusoïdalement. À un délai pompe-sonde plus tard, les signaux harmoniques générés en champ proche par les molécules excitées et non excitées n'ont ni la même phase, ni la même amplitude. En champ lointain, le signal harmonique est diffracté. La différence de phase entre l'émission harmonique depuis les molécules non excitées et excitées se retrouve encodée dans les ordres de diffraction.

des contributions de molécules excitées/non excitées dans les ordres de diffraction est de 1. La diffraction du signal harmonique permet ainsi d'augmenter le contraste signal sur bruit. Le signal harmonique de l'ordre 0 et des ordres de diffraction peut être décrit de manière analytique comme :

$$I_{m=0}(\Omega) = |rd_e e^{i\phi_e} + (1-r)d_g e^{i\phi_g}|^2 \quad (4.1)$$

$$I_{m=\pm 1}(\Omega) = \frac{r^2}{4} |d_e e^{i\phi_e} - d_g e^{i\phi_g}|^2$$

Ω est la fréquence de l'harmonique considérée. d_g (d_e) et ϕ_g (ϕ_e) sont les amplitudes et phases du champ harmonique des molécules non excitées (excitées). L'amplitude et la phase du champ harmonique des molécules excitées vont évoluer au cours du temps.

En mesurant le signal harmonique en fonction du délai pompe-sonde, nous mesurons les modulations du signal en amplitude et en phase liées à la dynamique moléculaire initiée par les impulsions pompes.

Dans les ordres de diffraction, nous pouvons mieux observer ces dynamiques moléculaires car le contraste est amélioré : le signal provient autant des molécules excitées que non excitées.

Toute cette description a été faite et n'est valable que si le réseau transitoire induit une modulation d'excitation sinusoïdale, ce qui est le cas si la réponse des harmoniques au processus d'excitation est linéaire en intensité. Pour diverses raisons, ce n'est pas toujours le cas. Comme nous les avons rencontré et que nous en discuterons dans ce chapitre, nous les présentons en figure 4.6.

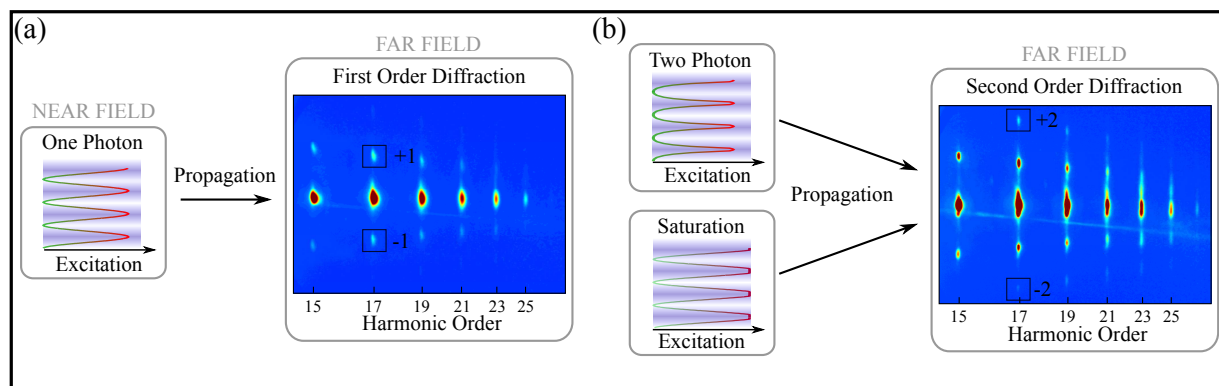


FIGURE 4.6 – Spectres harmoniques expérimentaux résolus en espace et en fréquence à partir de différents types de réseau d'excitation moléculaire. a) Un processus d'excitation à un photon, crée une modulation sinusoïdale de l'excitation. L'ordre 0 1 et -1 sont observés dans le spectre harmonique en champ lointain. b) Apparition de l'ordre deux de diffraction dans le spectre expérimental. Les modulations du réseau d'excitation ne sont plus sinusoïdales, suite à un processus d'excitation à deux photons ou à une saturation de l'excitation. La transformée de Fourier spatiale d'un sinus carré ou d'un signal sinusoïdal tronqué donne le signal détecté en champ lointain. Il montre des pics de diffraction supérieurs : apparitions des ordres 1 et 2. Figure extraite de [Ruf 12a].

Processus à deux photons

Un processus d'excitation impliquant deux ou plusieurs photons peut se produire. Le réseau d'excitation formé est alors une sinusoïde à la puissance du nombre de photons impliqués dans ce processus multiphotonique (cas perturbatif). Il est possible d'observer autant d'ordres de diffraction que de photons.

Saturation de l'excitation

La modulation spatiale peut aussi être affectée lorsqu'on augmente l'intensité des impulsions pompes. L'excitation est alors saturée et certaines zones spatiales ne sont alors composées que de molécules excitées. Le réseau peut être représenté par des modulations sinusoïdales tronquées. L'ordre deux de diffraction est détecté. En pratique, on règle l'intensité pour éviter de saturer l'excitation. Pour des intensités pompes assez élevée, il est même possible d'ioniser les molécules ce qui crée un réseau permanent d'ionisation.

4.2.2 Dispositif expérimental et alignement

L'expérience est réalisée au CELIA avec le laser Aurore, à 1 kHz de taux de répétition et délivrant des impulsions de 25 fs, 7 mJ et de longueur d'onde 800 nm. La moitié du

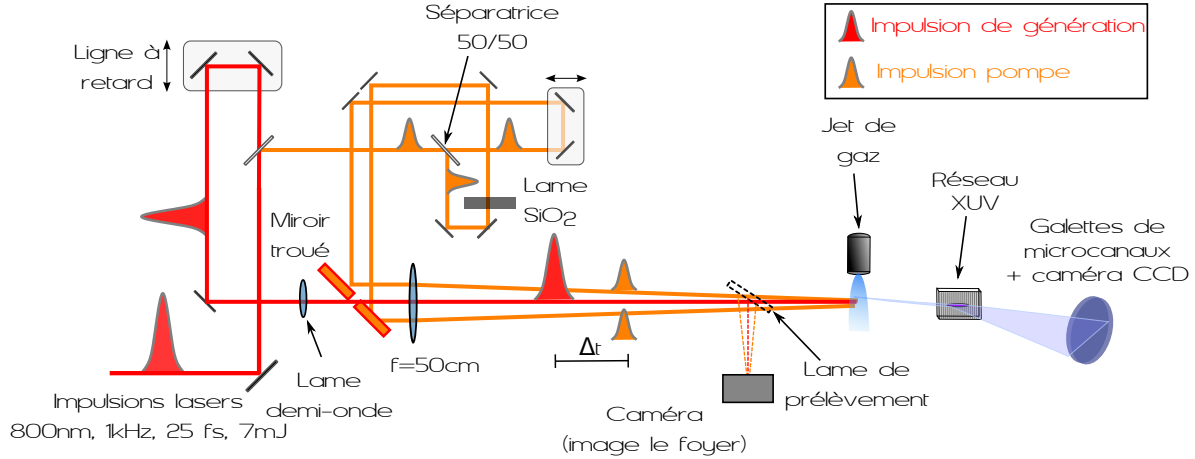


FIGURE 4.7 – Dispositif expérimental de génération d'harmoniques avec deux sources.

faisceau est utilisée comme impulsion sonde, où une platine de translation motorisée et contrôlée par ordinateur permet de varier le délai pompe-sonde avec une précision de 5 fs. La seconde moitié du faisceau est de nouveau séparée en deux faisceaux de même intensité par une lame séparatrice 50-50. L'alignement des deux faisceaux pompes est alors ajusté de telle sorte qu'ils soient parallèles entre eux et séparés verticalement de 2,2 cm après réflexion sur le miroir troué placé à 45 degrés. Le faisceau de génération (sonde) passe au travers de ce dernier miroir. Avant la lentille de focalisation de focale 50 cm, les trois faisceaux sont alors parallèles, équidistants et séparés verticalement. Les polarisations des faisceaux pompes et sonde sont parallèles entre elles.

Le jet moléculaire continu est produit par une buse de 60 μm avec une pression en amont de 1 bar de SF_6 pur. Typiquement, nous avons travaillé avec des énergies de $2 \times 140 \mu\text{J}$ /impulsion pompe et $320 \mu\text{J}$ /impulsion sonde. Les harmoniques diffractées sont ensuite résolues spectralement et spatialement par un spectromètre XUV.

Alignement

Après la lentille de génération, nous avons placé un miroir plan amovible permettant d'envoyer le faisceau vers un dispositif d'imagerie du foyer. Plusieurs paramètres indépendants sont à ajuster : la superposition spatiale des trois faisceaux (selon deux dimensions spatiales) et le délai nul entre les trois faisceaux.

En premier, nous alignons le faisceau sonde de façon à optimiser les conditions de génération d'harmoniques sur le détecteur XUV : optimisation de la position de la lentille selon l'axe de propagation du laser et de la position du faisceau de génération par rapport au jet moléculaire.

Dans un second temps, nous vérifions la superposition spatiale des trois faisceaux au niveau du foyer laser à l'aide du système d'imagerie. Puis, nous bloquons le faisceau sonde. Nous trouvons le délai zéro entre les deux faisceaux pompes qui correspond à l'observation des franges d'interférences horizontales. Ensuite, nous bloquons l'un des faisceaux pompes

et nous cherchons de nouveau le délai zéro entre l'un des faisceaux pompes et la sonde, à ce délai, nous observons de nouveau des franges. Le nombre de franges observées en champ proche dépend de l'interfrange i , égal à $\frac{\lambda f}{\delta}$, où δ est la distance entre les deux faisceaux pompes (2,2 cm), λ est égale à 800 nm et f est la focale de la lentille (50 cm). L'interfrange i vaut ici 18 μm .

En champ lointain, les premier et second ordres de diffraction sont observés pour chaque harmonique. La position des ordres de diffraction est donnée par l'angle de diffraction α_q^m . Il est défini par la relation $\alpha_q^m = m \frac{\lambda_{\text{sonde}}}{q \lambda_{\text{pompe}}}$. Ainsi, pour les harmoniques de faible énergie, l'ordre deux de diffraction n'est pas visible sur le détecteur car l'angle de diffraction est trop grand. Au moyen d'un programme d'acquisition (en Labview), nous enregistrons successivement le signal intégré spatialement et spectralement d'une harmonique en présence ou non des faisceaux pompes. L'intensité des faisceaux pompes est ajustée quand pour un délai pompe-sonde positif (où la sonde arrive après la pompe), le signal est légèrement plus faible qu'en l'absence des impulsions pompes. Nous nous assurons alors que les impulsions pompes ont bien un effet sur le signal total harmonique tout en le minimisant au maximum. Le milieu générateur est alors excité vibrationnellement sans être ionisé. En effet, si l'intensité est trop élevée, le milieu est ionisé par les impulsions pompes, le milieu est alors déplété et on crée un réseau d'ionisation indépendant du temps. Au contraire, pour des intensités trop faibles, l'excitation induite par l'impulsion pompe est quasi inefficace. On choisit donc une situation intermédiaire.

4.2.3 Résultats expérimentaux avec le RTE

En figure 4.8, nous avons représenté un spectre harmonique enregistré à un délai pompe-sonde de 300 fs. Les pics de diffractions d'ordre un et deux sont observés de part et d'autre de l'ordre zéro de diffraction le long de l'axe vertical puisque le réseau transitoire d'excitation est modulé verticalement. Le dispositif expérimental nous permet d'enregistrer les signaux des harmoniques basses des ordres 9 à 17. L'harmonique 9, d'énergie 13,95 eV est en dessous de la valeur du potentiel d'ionisation de SF₆. Cette harmonique est générée par un processus multiphotonique.

Nous définissons des cadres pour les ordres 0, 1, -1, 2 et -2 de chaque harmonique. Elles sont ensuite intégrées spectralement et spatialement et tracées en fonction du délai pompe-sonde. Les résultats sont montrés en figure 4.9. Le signal total I_{tot}^q est représenté, il est la somme de tous les ordres de diffraction pour une harmonique q donnée. On définit aussi l'efficacité de diffraction η^q comme $\eta^q = \frac{1}{2}(I_{m=1}^q + I_{m=-1}^q)/I_{\text{tot}}^q$ où $I_{m=\pm 1}^q$ est l'intensité du signal diffracté dans l'ordre $m = \pm 1$. L'efficacité de diffraction est modulée au cours du temps comme le montre la figure 4.9 pour les harmoniques 11 et 13. Les signaux des ordres diffractés représentent 10% du signal total d'une harmonique et les amplitudes des oscillations augmentent avec l'ordre harmonique de 10 à 30%. Nous pensons qu'une partie du signal diffracté provient d'un réseau d'excitation permanent par les impulsions pompes. Nous analysons chacun des signaux défini plus haut en effectuant une Transformée de Fourier de η_q et I_{tot}^q . Le signal total, dominé par la réponse des molécules non excitées est assez bruité. Les modes de vibrations ne sont pas résolus correctement par transformée de Fourier. Les transformées de Fourier de l'efficacité de diffraction d'ordre 1 sont tracées en figure 4.10. Tous les ordres harmoniques de 9 à 17 sont sensibles aux deux modes de vibrations actifs Raman ν_1 , de période vibrationnelle 43 fs et ν_5 (63 fs). Le troisième mode

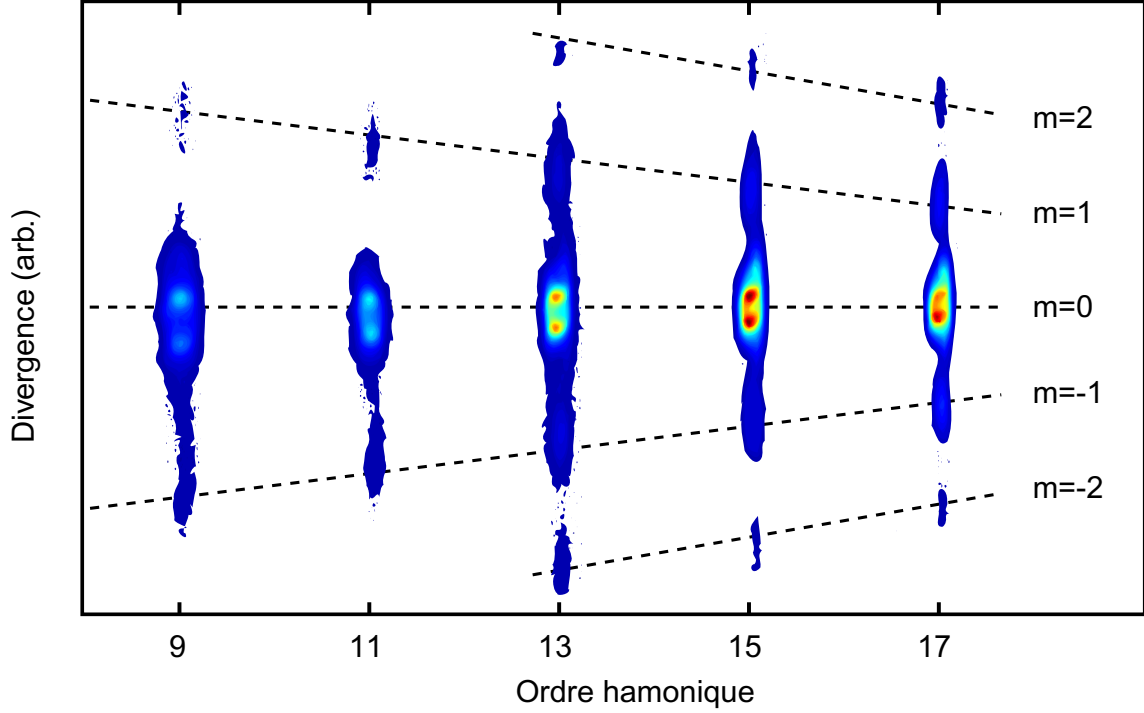


FIGURE 4.8 – Spectre harmonique résolu spatialement montrant les premier et second ordre des pics de diffraction. Le délai pompe-sonde est 300fs. Les modulations spatiales visibles dans l'ordre zéro sont dues à un dommage du détecteur.

est légèrement visible pour les harmoniques 9, 13 et 15.

Pour connaître les poids relatifs des modes de vibration détectés, on trace l'intensité des pics de la transformée de Fourier, normalisée par le signal total de la transformée de Fourier, représentée en figure 4.11 a) en fonction de l'ordre harmonique. Nos résultats montrent que l'amplitude du mode ν_1 (775 cm^{-1} , 43 fs) est légèrement plus grande que celle du mode ν_5 (525 cm^{-1} , 63 fs), excepté pour l'harmonique 9. Le mode vibrationnel ν_2 (643 cm^{-1} , 52 fs) est au dessus du niveau de bruit ($\approx 0,15$) seulement pour les harmoniques 9, 13 et 15. Notons qu'il est probable que ce mode soit surestimé à cause du niveau de bruit. Bien que les harmoniques 15 et 17 soient plus intenses, les modulations de l'harmonique 13 sont d'avantage contrastées.

Comparons les poids relatifs des modes de vibrations obtenues aux précédentes études [Wagner 06], [Walters 07]. Wagner et al. ont mesuré le rapport des modes de vibrations de fréquence $525/643/775\text{ cm}^{-1}$ pour l'harmonique 39, ils trouvent : 55%/13%/32% expérimentalement et 6%/7%/87% ont été calculés par [Walters 07]. Nos résultats donnent des poids relatifs de : 41%/30%/29% pour l'harmonique 9 et 35%/15%/50% pour l'harmonique 17. Les poids relatifs observés ne sont pas en accord avec les précédentes études expérimentales et théoriques. Nous trouvons que le mode vibrationnel le plus fort n'est pas le même suivant l'ordre harmonique considéré.

Nous avons alors approfondi notre analyse en regardant la phase à l'origine des modulations temporelles des signaux harmoniques de chaque mode vibrationnel : on extrait cette

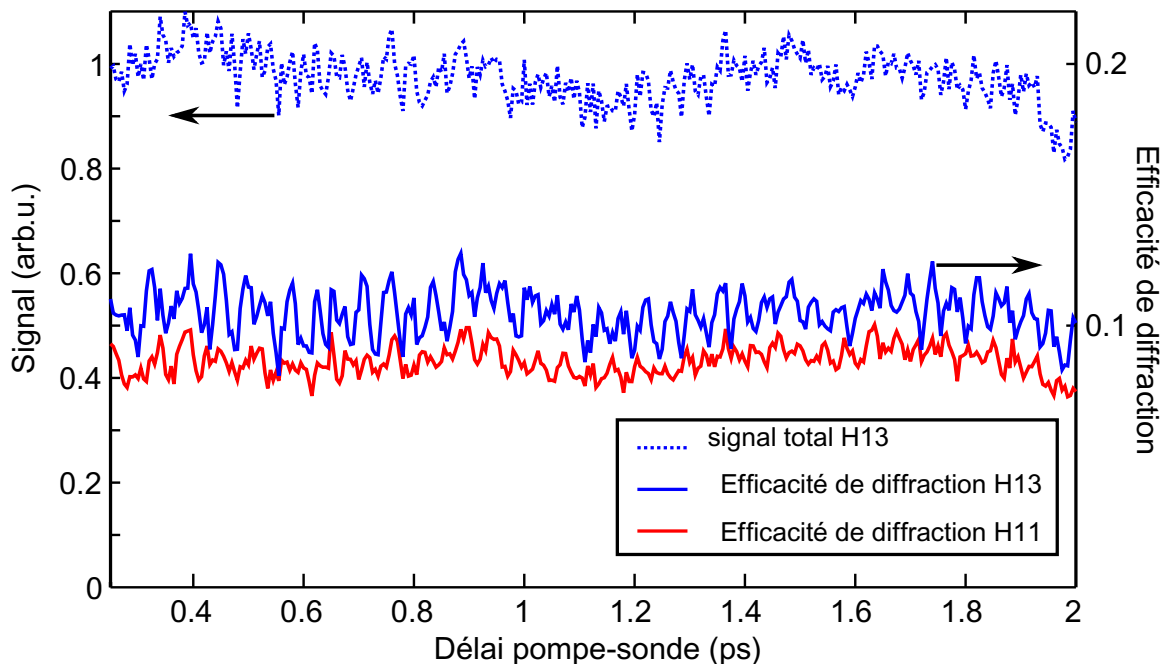


FIGURE 4.9 – Le signal harmonique total est tracé en fonction du délai pompe-sonde en pointillés pour l’harmonique 13. Les efficacités de génération des harmoniques 11 et 13 sont représentées respectivement par des lignes continues rouges et bleues et les oscillations temporelles de l’efficacité de diffraction de H11 et H13 sont en opposition de phase.

phase à partir des transformées de Fourier des signaux harmoniques. Cette phase indique les positions des maxima et minima des modulations temporelles du signal harmonique d’un mode vibrationnel donné. Ainsi, elle permet d’expliquer la réponse du signal harmonique aux dynamiques initiées. Plus précisément, nous pouvons expliquer quelle géométrie de la molécule (étirée ou compressée) maximise ou minimise le signal.

Le résultat le plus frappant est le saut de phase visible à l’harmonique 11 pour le mode à 775 cm⁻¹, figure 4.11. Pour des délais supérieurs à 1 ps, ce saut de phase se voit sur les courbes des signaux bruts, tracées en figure 4.9 : l’harmonique 11 est en opposition de phase avec l’harmonique 13. Aussi, la phase des modulations décroît linéairement avec l’ordre harmonique et un décalage de $\pi/4$ est observé entre le mode à 775 cm⁻¹ et les deux autres modes. Notons que les durées finies des impulsions pompes et sonde, de l’ordre d’une trentaine de femtosecondes, ne nous permettent pas de déterminer une valeur absolue des phases de modulations.

4.2.4 Interprétation et conclusion

Plusieurs facteurs peuvent expliquer le désaccord entre nos résultats et les études réalisées précédemment. Les calculs, effectués par [Walters 07], prédisent que le mode complètement symétrique ν_1 est le mode Raman actif le plus fort avec une amplitude presque 15

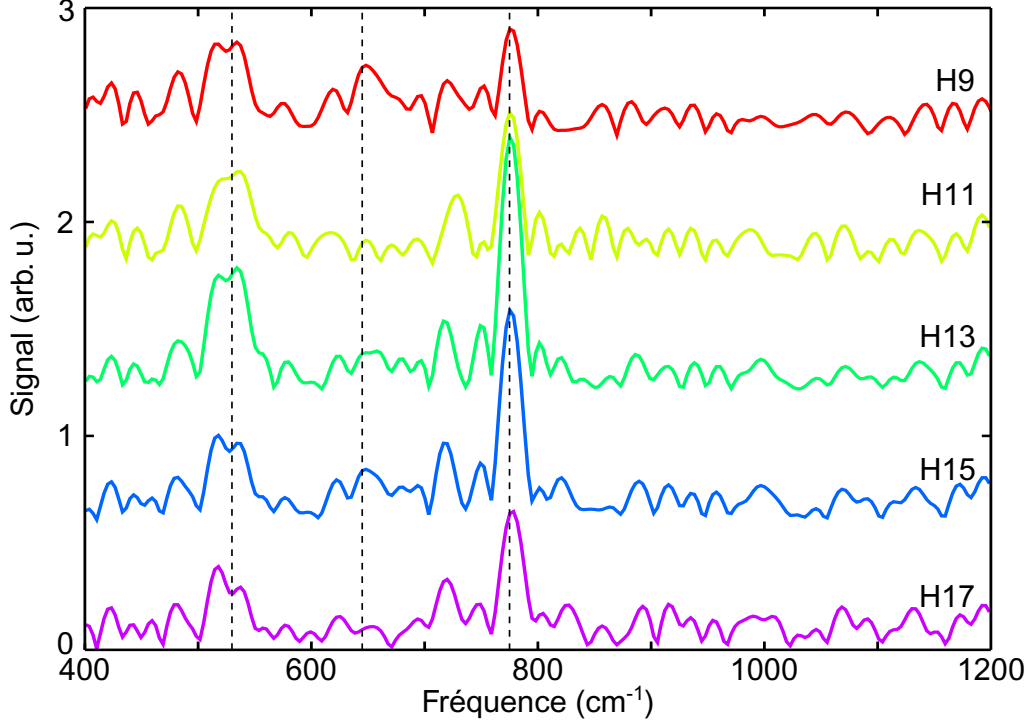


FIGURE 4.10 – Transformée de Fourier rapide de l'efficacité de diffraction du premier ordre des harmoniques 9 à 17. Les lignes en pointillé verticales indiquent les fréquences attendues des trois modes Raman excités de SF_6 : 525 cm^{-1} , 643 cm^{-1} et 775 cm^{-1} . Seules les harmoniques 9, 13 et 15 sont sensibles au mode de vibration de fréquence 643 cm^{-1} .

fois plus forte que les autres modes. Afin de connaître la réponse des harmoniques face à ces distorsions moléculaires, des calculs ont été menés par [Walters 07] : ils calculent le signal harmonique résultant en ne prenant en compte qu'un seul canal électronique d'ionisation : l'orbitale la plus haute occupée (HOMO). Ils interprètent alors les modulations observées dans le signal harmonique en terme d'interférences des différents modes de vibration. Le mode ν_1 reste toujours le mode dominant comme en spectroscopie Raman et ils attribuent des poids relatifs de 6%/7%/87% pour les modes vibrationnels de fréquence $525/643/775 \text{ cm}^{-1}$. Ces poids ne varient pas drastiquement lorsqu'ils considèrent des états vibrationnels excités plus élevés (jusqu'à 4 pour chaque mode).

Cependant, d'après nos précédentes études sur SF_6 statique, nous avons mis en avant la participation de multiples canaux d'ionisation, au nombre de quatre : HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 séparés par moins de 3 eV. Le canal d'ionisation dominant dans le processus de génération dépend de l'ordre harmonique, nous avons ainsi révélé une transition claire : au dessous de l'harmonique 17, le canal dominant est la HOMO-3, au dessus c'est la HOMO-1. On peut s'attendre alors que les réponses des différentes harmoniques en fonction du canal d'ionisation changent significativement suivant l'ordre considéré.

Comme nous ne détectons pas les mêmes ordres harmoniques que [Wagner 06], les désaccords observés peuvent provenir essentiellement des ordres harmoniques détectés c'est-à-dire des multiples canaux d'ionisation impliqués dans le processus de génération d'har-

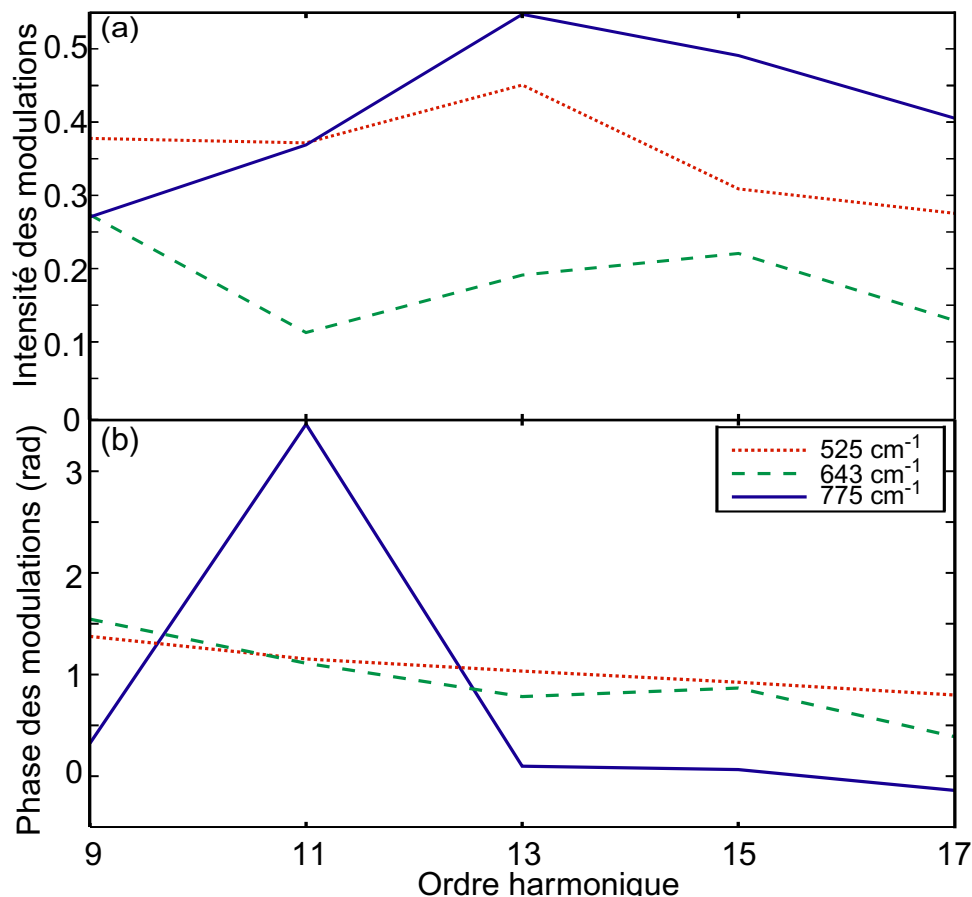


FIGURE 4.11 – a) Intensité relative des différents pics dans le spectre des modulations harmoniques. L'intensité des modulations est obtenue en intégrant chaque pic dans la Transformée de Fourier Rapide et en normalisant par la somme totale de la TF. b) phase des modulations de l'efficacité de diffraction. L'harmonique 11 oscille en opposition de phase par rapport aux autres harmoniques pour le mode dominant à 775 cm⁻¹.

niques. Ce qui expliquerait aussi pourquoi les résultats théoriques de [Walters 07] et les résultats expérimentaux de [Wagner 06] sont en désaccords car seul l'orbitale la plus haute occupée est considérée dans les calculs.

Les modèles de génération d'harmoniques doivent prendre en compte tous ces canaux d'ionisation, d'autant plus pour des études de dynamiques moléculaires qui affectent à la fois les amplitudes et phases du dipôle harmonique. Aujourd'hui, nous avons besoin de calculs théoriques complets pour valider ces hypothèses.

Notons qu'il existe d'autres points de divergence entre nos résultats et les études précédentes. Premièrement, l'intensité pompe n'est pas la même : elle est trois fois plus élevée dans notre expérience. De plus, notre détection est plus sensible à la phase des modulations de l'émission harmonique. Enfin, les délais pompe-sonde vont jusqu'à 2 ps. Comme déjà mentionné par [Wagner 06], le mode ν_5 disparaît après une picoseconde. Le poids relatif des modes de vibration varie donc en fonction de la fenêtre temporelle considérée. Cette observation nous a amené à approfondir nos analyses en réalisant une étude en temps-fréquence des modes de vibrations détectés.

4.2.5 Révélation de la dynamique du dimère

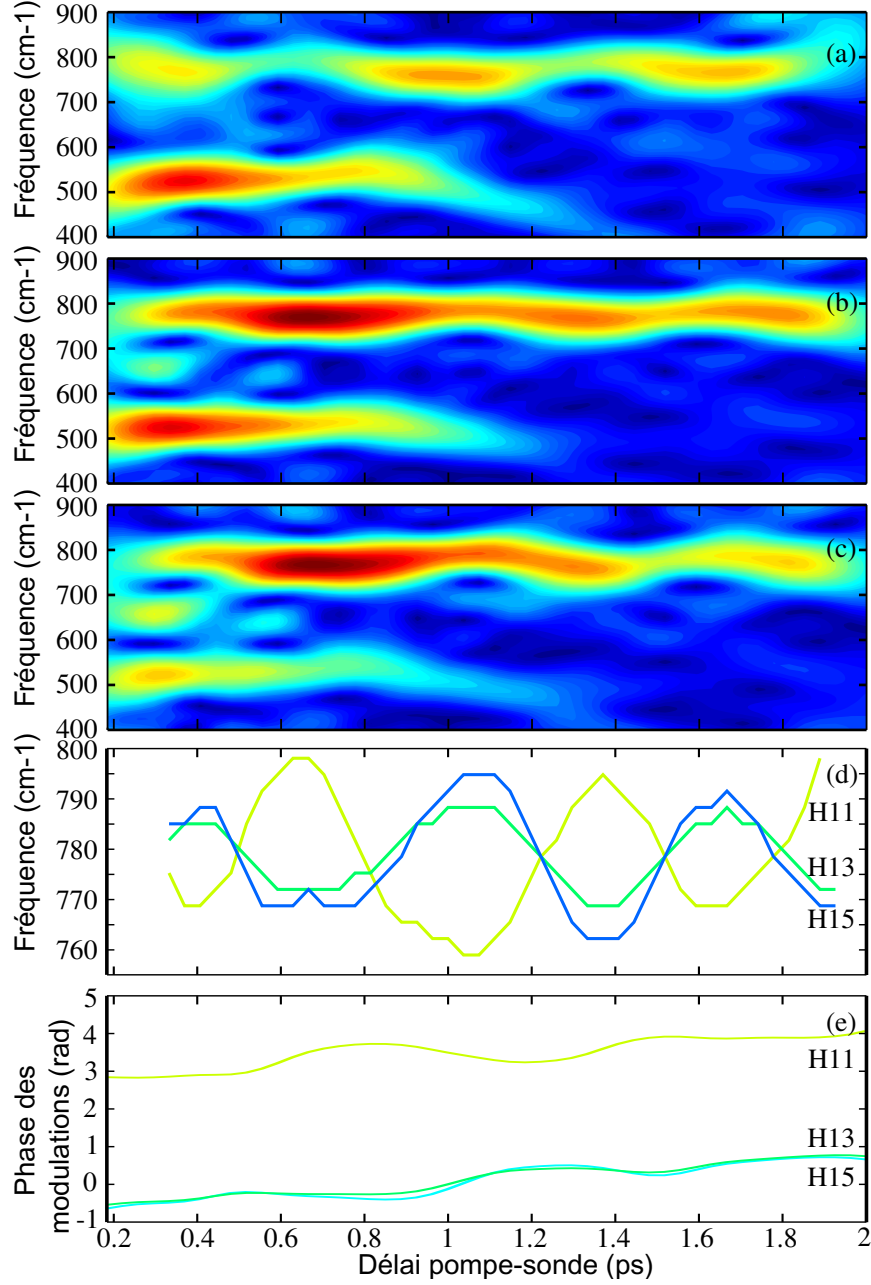


FIGURE 4.12 – Distribution en temps-fréquence de l'efficacité de diffraction des ordres harmoniques 11 a), 13 b), 15 c). Une analyse de Gabor est effectuée sur des tranches de signaux de 400 fs de largeur à mi-hauteur. d) Fréquence centrale et phase e) du pic correspondant au mode ν_1 de l'harmonique 11 à 15 en fonction du délai pompe-sonde.

Jusqu'à présent, les transformées de Fourier montrées correspondent au traitement du signal harmonique temporel pris de 0,2 ps à 2 ps. En figure 4.9, nous pouvons remarquer que le signal diffracté montre une faible évolution des oscillations : les oscillations pour l'harmonique 13 sont mieux résolues pour des délais pompe-sonde au dessus de 1 ps. Afin de

comprendre ces effets et dissocier les poids relatifs des différents modes de vibration au cours du délai pompe-sonde, nous avons réalisé une analyse de Gabor en temps-fréquence. Il s'agit de prendre des coupes temporelles du signal tronqué par des fonctions hypergaussiennes. À chaque coupe temporelle de 400 fs de largeur à mi-hauteur du signal harmonique, nous résolvons le poids relatif des modes de vibrations et leur fréquence par transformée de Fourier. Ces distributions en temps-fréquence sont montrées en figure 4.12 et résolues pour les harmoniques 11, 13 et 15.

La contribution du mode vibrationnel de fréquence 643 cm^{-1} , observé à la figure 4.10 par transformée de Fourier, est davantage visible sur ces spectrogrammes pour les harmoniques 13 et 15 : ce mode n'est détecté qu'aux courts délais pompe-sonde et disparaît en moins de 300 femtosecondes. De manière similaire, il existe un déclin exponentiel pour le mode vibrationnel de fréquence 525 cm^{-1} détectable sur une échelle de temps de l'ordre de $930\text{ fs} \pm 150\text{ fs}$, en accord avec les observations de [Wagner 06]. Aux délais pompe-sonde supérieurs à 1 ps, seul le troisième mode Raman complètement symétrique ν_1 (775 cm^{-1}) est observé. Sur les signaux bruts, représentés en figure 4.9, cela se traduit par un meilleur contraste apparent des oscillations. De plus, ces spectrogrammes révèlent un comportement bien singulier pour le mode ν_1 : l'intensité et la fréquence centrale du pic oscillent avec une période de 52 cm^{-1} , soit 641 fs. La fréquence centrale oscille sur un intervalle de fréquence de 40 cm^{-1} , comme montré en figure 4.12 d). L'harmonique 11 se comporte différemment des autres harmoniques 13 et 15 : elle est en opposition de phase. Lorsque les fréquences centrales des deux autres harmoniques atteignent un maxima et sont décalées vers le rouge, la fréquence centrale de l'harmonique 11 est décalée vers le bleu et minimisée. Ce comportement oscillant, de plus grande période vibrationnelle que tous les modes vibrationnels Raman actifs, est reproductible à différentes intensités d'excitation et même visible pour l'autre mode de fréquence 525 cm^{-1} , où, ici, toutes les harmoniques ont des comportements identiques. Enfin, nous explorons l'analyse de la phase à l'origine des modulations des différents modes résolue en temps-fréquence dans le but de savoir si cette quantité varie aussi au cours du délai pompe-sonde. Les résultats sont montrés en figure 4.12 e). La phase à l'origine des modulations du mode ν_1 varie au cours du temps, de 2,8 à 4 radians, et les modulations de l'harmonique 11 sont aussi en opposition de phase avec celles des harmoniques d'ordres plus élevés.

Essayons de comprendre l'origine des modulations de la fréquence centrale et de l'amplitude du mode ν_1 :

- Effets rotationnels : ces modulations ne peuvent être l'oeuvre de mouvements rotationnels induits par des effets de température. À température ambiante, la différence d'énergie entre deux niveaux rotationnels est de l'ordre de 6 cm^{-1} .
- Anharmonicité : l'anharmonicité du potentiel peut induire une composante oscillante plus lente, sa période est liée à la différence de fréquences d'états vibrationnels consécutifs. Pour SF₆, elle est autour de 1 cm^{-1} . De plus, il a été calculé que le processus d'excitation par Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle peuple seulement quelques états vibrationnels de manière cohérente [Walters 07]. Ce n'est donc pas non plus la cause de ces modulations.
- Couplage spin-orbite : également, l'état électronique fondamental étant un singulet, il ne peut pas y avoir de couplage spin-orbite. Le premier état excité, de plus de 6 eV au dessus, n'est pas à considérer dans notre cas, il affecterait fortement le processus de génération, en réduisant l'efficacité de génération des ordres harmoniques élevés.

Finalement, les causes probables de ces oscillations sont difficilement interprétables par la spectroscopie du monomère. Nous avons alors regardé les échelles de temps caractéristiques des modes de vibrations du dimère de SF_6 .

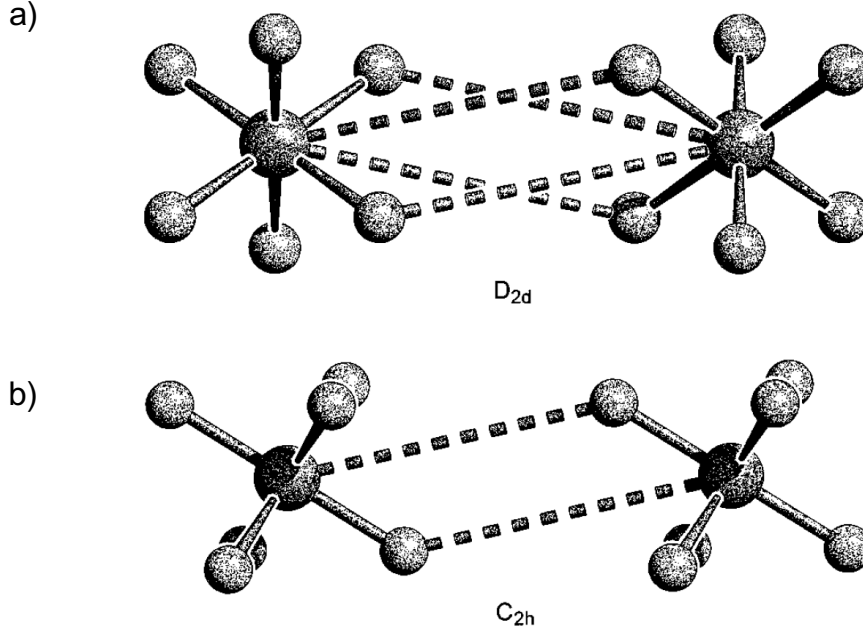


FIGURE 4.13 – Représentation des deux types de dimères en a) configuration irréductible D_{2d} et b) C_{2h} . Figure extraite de [Beu 95].

Le dimère de SF_6 est décrit par une distance internucléaire de 4,9 Å et une énergie de liaison de 450-600 cm^{-1} [Beu 95],[van Bladel 90]. Ce dimère de Van Der Waals possède quatre modes vibrationnels Raman actifs, de périodes vibrationnelles inférieures à 40 cm^{-1} . La signature du dimère a été observée en spectroscopie infrarouge par [Urban 95] : la détection d'une fréquence centrale de 20 cm^{-1} a été attribuée à une séparation du mode Raman actif ν_3 de fréquence 948 cm^{-1} , principalement due à des interactions dipôle-dipôle. À notre connaissance, aucune dynamique vibrationnelle du dimère de SF_6 en spectroscopie Raman n'a été observée.

Dans notre expérience, la pression en amont injectée est de 1 bar pour un diamètre de buse de 60 μm . Les harmoniques sont générées en sortie de buse, là où la densité d'agrégats en cours de formation est la plus grande. Il se peut donc que le milieu de génération soit constitué de monomères et d'une proportion non négligeable de dimères.

Soumis à une excitation vibrationnelle, les monomères de SF_6 possèdent un moment dipolaire induit. Un monomère excité peut alors interagir avec un autre (excité ou non) par interaction dipolaire induite. Sous l'influence de dynamiques lentes de torsion ou d'étiement du dimère, le mouvement vibrationnel du monomère excité peut être altéré. La fréquence centrale de ce mode vibrationnel varie et se met alors à osciller. Des modes actif Raman de torsions du dimère ont été calculés avec une période 22 cm^{-1} ou encore un mode d'étiement à 30 cm^{-1} , [van Bladel 90]. Cela correspond aux ordres de grandeur observés dans notre expérience. D'autre part, nous observons que l'amplitude des modulations du signal harmonique correspondant aux différents modes de vibration décroît au cours du

temps. Chaque mode vibrationnel se comporte différemment. La dissipation de l'énergie des modes vibrationnels doublement et triplement dégénérés (E_g et T_{2g}) est plus rapide que pour le mode normal A_{1g} . La formation du dimère en est certainement la cause. La formation du dimère influence peu la vibration du mode complètement symétrique alors qu'il bloque davantage les mouvements vibrationnels des modes anti-symétriques et de torsions. C'est pourquoi les relaxations ne sont pas les mêmes.

La détection hétérodyne du signal harmonique, possible grâce à l'implémentation de notre technique expérimentale élaborée, nous permet de révéler la manifestation de dynamiques vibrationnelles du dimère. De plus, l'observation de l'opposition de phase des modulations pour l'harmonique 11 met en exergue la sensibilité provenant essentiellement de l'étape de recombinaison dans le processus de génération d'harmoniques. Cette harmonique d'énergie 17,05 eV est produite en dessous du seuil d'ionisation. Le mécanisme de génération n'est donc pas le même que pour les autres harmoniques.

La technique interférométrique, basée sur le réseau transitoire d'excitation, améliore le rapport signal sur bruit : en champ lointain, les dynamiques moléculaires sont davantage résolues dans les ordres diffractés de l'émission harmonique. Les modulations temporelles de l'intensité des différents ordres harmoniques de 9 à 17 sont ainsi résolues. Le montage de réseau transitoire d'excitation a permis d'identifier les différents modes vibrationnels Raman excités à : 525 cm^{-1} , 643 cm^{-1} , 775 cm^{-1} et de montrer l'existence de dynamiques des dimères de SF₆.

En revanche, nous ne pouvons dégager aucune conclusion sur le rôle joué par les différents canaux d'ionisation et les modifications de l'interférogramme harmonique liés aux distorsions de la molécule. Comme les positions spatiales des ordres diffractés sont proportionnelles à la longueur d'onde d'une harmonique donnée, pour les ordres élevés, la résolution spatiale des ordres de diffraction n'est plus possible. Les ordres 0, 1 et -1 sont alors superposés spatialement et ne permettent pas de résoudre les dynamiques initiées par l'impulsion d'excitation. Nous détectons seulement les ordres harmoniques générés principalement par le canal d'ionisation C jusqu'à l'ordre 17 où apparaît la transition entre canaux d'ionisation. Pour dépasser cette limitation, nous avons alors utilisé un autre dispositif expérimental interférométrique : la génération d'harmoniques à deux sources.

4.3 Génération d'harmoniques à deux sources (GHDS)

4.3.1 Principe

Des mesures harmoniques résolue en temps, basée sur des expériences de type pompe-sonde sont généralement sensibles à l'intensité du signal harmonique. Les modulations temporelles de ces signaux encodent des informations sur les dynamiques moléculaires induite par laser et une Transformée de Fourier Rapide temporelle permet d'extraire le ou les modes de vibrations excités. Pour extraire des informations sur la phase harmonique, des techniques avancées peuvent être utilisées. L'interférométrie à deux sources est une technique tout optique qui repose sur la cohérence du processus de génération [Zerne 97], [Descamps 00]. Il existe une relation de phase bien définie entre le champ générateur et les harmoniques. La manipulation de la phase du champ fondamental est corrélée à celle des harmoniques générées. Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Thierry

Ruchon et Antoine Camper du CEA Saclay, IRAMIS et David Staedter du LCAR de Toulouse.

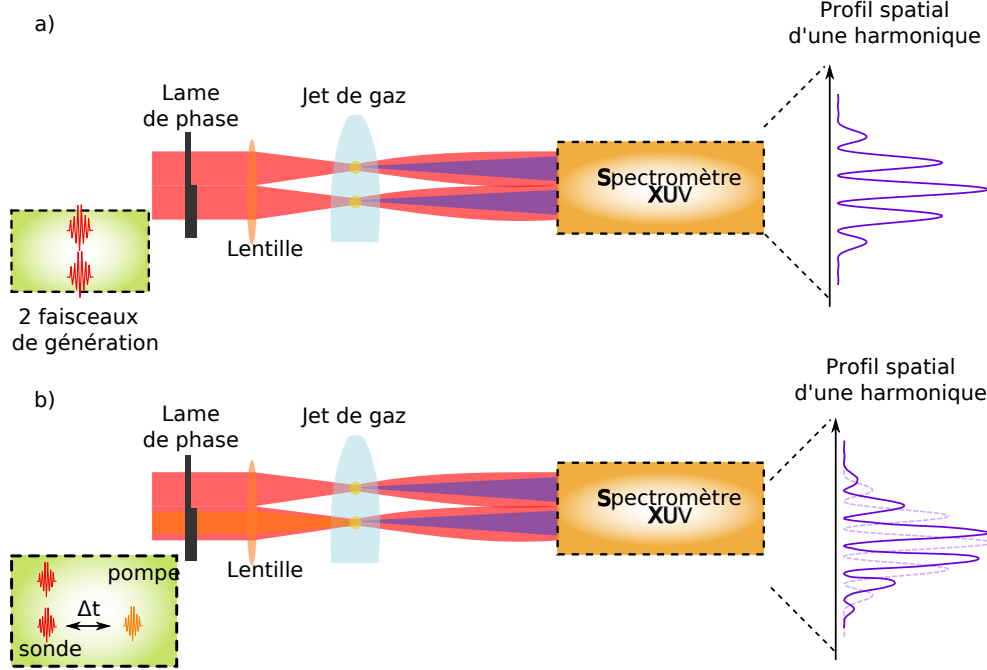


FIGURE 4.14 – Principe de génération d'harmoniques avec deux sources. a) Principe des doubles fentes d'Young. Deux foyers lasers sont créés au niveau du jet moléculaire. Chaque zone spatiale est assimilable à une fente d'Young. Deux faisceaux harmoniques sont générées et interfèrent en champ lointain. La figure d'interférences encode des informations sur les intensités et les phases de chaque source harmonique. b) Expérience pompe-sonde interférométrique. Un troisième laser pompe excite les molécules et est superposé à l'un des foyers laser, l'autre source harmonique sert de référence. La figure d'interférences est modulée en amplitude et en phase au cours du temps, manifestation de la dynamique moléculaire.

Le dispositif expérimental, similaire à celui des trous d'Young est représenté sur la figure 4.14. Le faisceau générateur traverse un masque de phase : il s'agit d'une lame qui introduit un déphasage de π entre l'hémisphère supérieure et inférieure du faisceau laser. L'épaisseur entre le haut et le bas de la lame suit une fonction marche (représenté sur la figure 4.14). Cette lame a été développée (et prêtée) par Antoine Camper du CEA Saclay [Camper 14].

Le faisceau est ensuite focalisé. Au niveau du jet moléculaire, on obtient ainsi deux foyers lasers séparés d'une distance d . Les champs générateurs sont bloqués en phase et produisent deux faisceaux harmoniques bloqués en phase également. En champ lointain, les faisceaux harmoniques se recouvrent dans une zone où apparaît une figure d'interférence, présentant des franges. La différence fondamentale avec l'expérience des trous d'Young est que les radiations provenant des deux sources ne sont pas générées directement par la même onde plane mais sont obtenues par génération d'harmoniques. La propriété de cohérence du processus permet l'interférence des deux sources harmoniques. Par analogie, on peut décrire les structures d'interférences en champ lointain. L'intensité harmonique résultante à une distance L , au point d'observation X provenant des deux sources est modulée comme :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \left(2\pi \frac{dX}{\lambda_q L} + \varphi_1 - \varphi_2 \right) \quad (4.2)$$

avec λ_q , la longueur d'onde de la radiation harmonique et q l'ordre harmonique. I_1 et I_2 sont les intensités des deux faisceaux harmoniques au même point d'observation X . φ_1 , φ_2 sont les phases des champs à ce point d'observation. L'amplitude I_i et la phase φ_i peuvent dépendre du temps. Ce type de dispositif a permis l'étude de l'influence de la dérive de fréquence harmonique, notamment en changeant l'intensité relative entre les deux bras car la phase harmonique temporelle est proportionnelle au profil temporel d'intensité ($\varphi_i(t) = -\alpha_i I(t)$) [Corsi 06]. Lorsque les deux faisceaux infrarouges ont des intensités similaires. Lorsqu'il y a un déséquilibre important d'intensité entre les deux faisceaux, l'amplitude et la phase spatiale des structures d'interférences sont modifiées surtout pour des harmoniques proches de la coupure. Ce type de dispositif est aussi maintenant utilisé pour des études temporelles de dynamique. L'analyse porte sur l'évolution temporelle des structures interférométriques. L'une des deux sources sert alors de référence, elle n'est pas modulée au cours du temps. I_1 et φ_1 sont constants. Un troisième faisceau de pompe, superposé à la deuxième source excite localement le milieu. Les variations de phase et amplitude harmoniques : $\varphi_2(t)$ et $I_2(t)$ encodent alors des informations sur la dynamique initiée. L'investigation de la variation de phase harmonique a été réalisée pour des molécules alignées comme N₂ et CO₂, présentée dans le chapitre 1 de cette thèse. La participation de plusieurs canaux d'ionisation et le caractère multiélectronique attoseconde peuvent être révélés par la résolution spectrale et spatiale des harmoniques non seulement par l'étude de l'amplitude mais aussi de la phase des harmoniques.

4.3.2 Dispositif expérimental et alignement

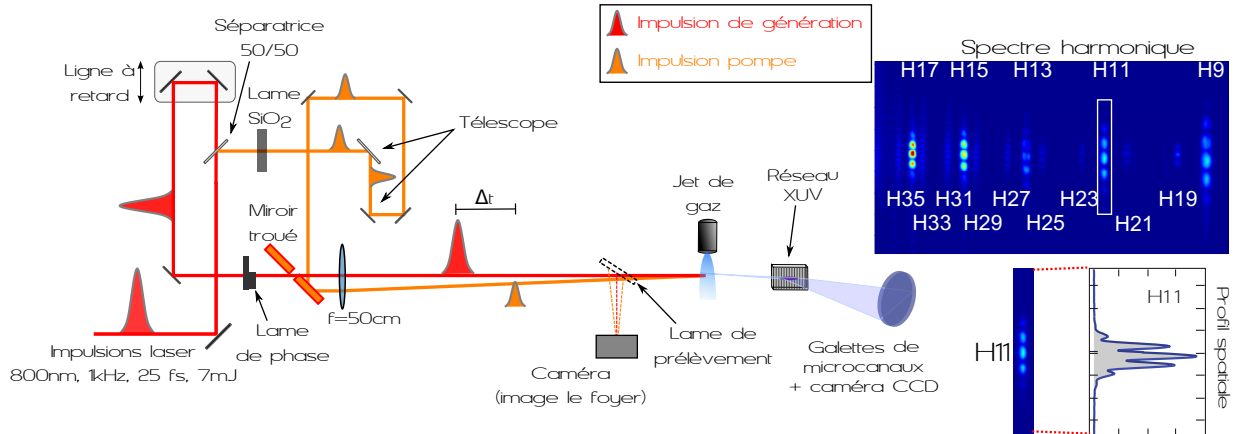


FIGURE 4.15 – Dispositif expérimental de génération d'harmoniques avec deux sources.

Le dispositif expérimental détaillé est montré en figure 4.15. L'expérience a été réalisée avec le laser Aurore. Le faisceau laser infrarouge est séparé en deux par une lame séparatrice 50/50. Un premier bras, défini comme le faisceau sonde, passe par une ligne de retard optique contrôlée par une platine de translation. Puis, il traverse la lame de phase $0-\pi$. Après le miroir troué, le faisceau sonde est focalisé au niveau du jet moléculaire à l'aide d'une lentille de focale 50 cm. On observe deux faisceaux lasers séparés verticalement résultant de l'interférence des deux moitiés du faisceau en champ lointain. Une imagerie

du foyer est réalisée avant la chambre de génération (figure 4.15). Le jet moléculaire est un jet continu issu d'une buse de $250 \mu\text{m}$. La pression en amont est de quelques centaines de millibars. L'énergie de chaque faisceau de génération est autour de $500 \mu\text{J}$ par impulsion. On centre la lame de phase sur le faisceau de telle sorte que les deux faisceaux sondes aient des intensités comparables.

Sur l'un des foyers, on superpose le deuxième bras dit pompe, d'énergie $300 \mu\text{J}$ par impulsion. Après la zone d'interaction, les radiations harmoniques de chaque région interfèrent. Les signaux harmoniques sont enregistrés au moyen d'un spectromètre XUV, comme dans les autres expériences. Sur le détecteur, on observe une figure de franges d'interférences spatiales. En intégrant spectralement les harmoniques, nous résolvons ces structures spatiales. Typiquement, les deux foyers (trous d'Young) ont des rayons w (taille du waist) de $25 \mu\text{m}$ et sont distants d'environ $d = 100 \mu\text{m}$. Le détecteur est à une distance z_{obs} d'environ 90 cm de la zone de génération. L'interfrange i estimée est égale à $i = \lambda_0 z_{\text{obs}} / qd$ où λ_0 est la longueur d'onde du laser fondamental. L'interfrange décroît lorsque l'ordre harmonique q croît. Expérimentalement, les franges spatiales observées se resserrent. Un des spectres que nous avons enregistré est montré en figure 4.15. Nous détectons les ordres harmoniques de 9 à 17. L'ordre 2 du réseau XUV nous permet d'imager aussi les ordres harmoniques de 19 à 35. En détectant une gamme d'énergie de 14 eV à 55 eV, nous détectons des harmoniques générées par les deux canaux d'ionisation dominants : A et C. Nous pourrions ainsi analyser la réponse aux mouvements nucléaires de ces deux canaux d'ionisation dominants dans le processus de génération d'harmoniques.

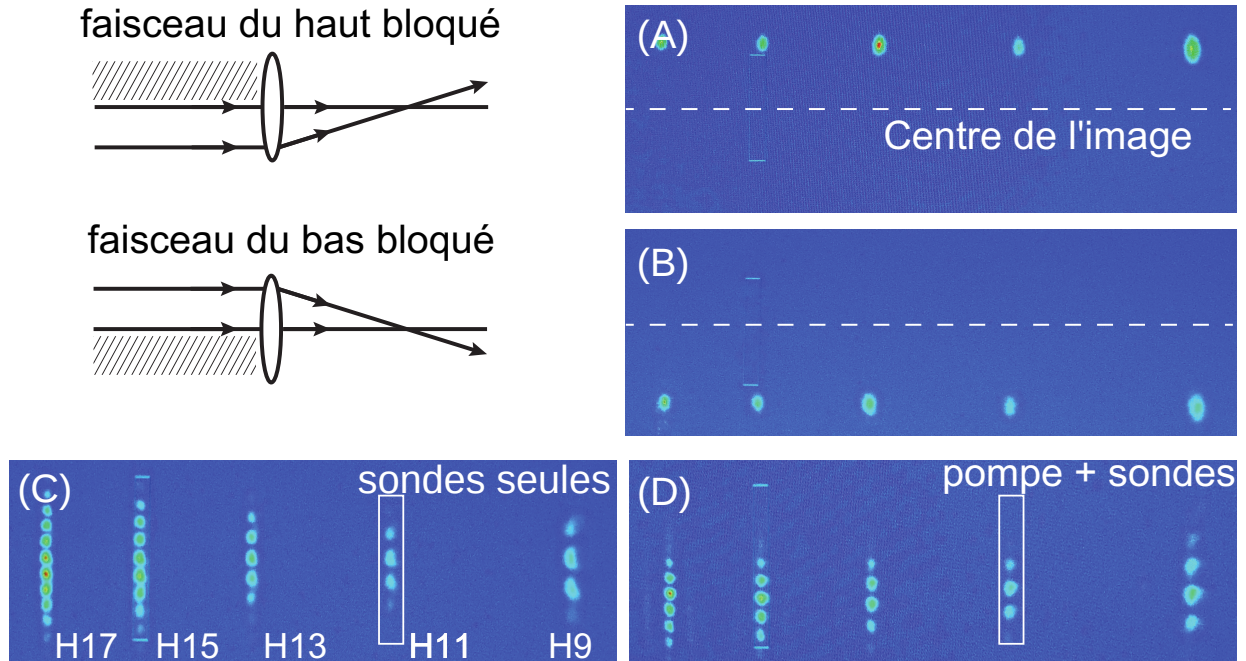


FIGURE 4.16 – Procédure d'alignement des trois faisceaux : un pompe et deux sondes. a) Spectre obtenu avec un faisceau pompe et le faisceau sonde du bas : le spectre est déplacé vers le haut. b) Spectre obtenu avec un faisceau pompe et l'autre faisceau sonde, du haut. Le spectre est déplacé vers le bas. c) spectre harmonique généré avec les deux faisceaux sondes et d) spectre harmonique obtenu avec les trois faisceaux.

Alignement Nous devons nous assurer que l'intensité pompe est dans une gamme d'énergie satisfaisante. La procédure employée est la suivante. Nous nous plaçons à un délai positif : le faisceau pompe arrive avant le faisceau sonde. Pour une intensité pompe trop élevée, le faisceau pompe génère à lui seul des harmoniques ou bien ionise entièrement le milieu. Le second faisceau sonde ne peut plus générer d'harmoniques et les franges d'interférences disparaissent. Au contraire, pour une intensité pompe trop faible, les molécules ne sont pas excitées efficacement. Les franges d'interférences sont alors inchangées avec deux faisceaux (sondes) ou trois faisceaux (2 sondes + 1 pompe). Nous avons optimisé cette intensité pour être dans un cas intermédiaire avec typiquement $300\mu\text{J}$ d'énergie pompe par impulsion. La figure 4.16 décrit les différents critères d'alignement utilisés lors de nos expériences. En bloquant l'un des faisceaux de génération, les franges disparaissent et le signal émis est vers le haut ou le bas du détecteur si le faisceau de génération est celui du bas ou du haut. Cela est dû à la direction de propagation du faisceau générateur. De plus, sur la figure 4.16, nous avons représenté deux spectres harmoniques. En c), l'un est produit par les deux faisceaux sondes, en d) l'autre, à délai positif résulte des trois faisceaux. En rajoutant l'impulsion pompe, le nombre d'interfranges diminue et la figure d'interférences est modifiée. Le signal est émis plus bas pour un recouvrement du faisceau pompe avec le faisceau sonde le moins haut.

4.3.3 Résultats expérimentaux avec la génération à deux sources : intensité et phase harmonique

Pour chaque harmonique, on définit un cadre. Cette zone est montrée en figure 4.15 pour l'harmonique 11. Le profil spatial, très structuré, est montré où la dimension spectrale de l'harmonique a été intégrée. Pour chaque harmonique, nous effectuons une transformée de Fourier spatiale. Nous obtenons deux composantes :

- une de fréquence spatiale nulle liée à la composante continue du signal.
- une de fréquence spatiale inversement proportionnelle à l'interfrange i .

La composante oscillante du signal spatial nous renseigne sur l'amplitude et la phase spatiale des franges d'interférences. Nous obtenons ainsi l'intensité et la phase harmonique. Nous les avons tracé en figure 4.17 en fonction du délai pompe-sonde. Nous effectuons ensuite une Transformée de Fourier rapide temporelle de la phase et de l'intensité harmonique. Elles permettent d'extraire une amplitude et phase à l'origine des modulations temporelles du signal. Nous parlerons alors de quatre quantités : la phase à l'origine de la phase harmonique, l'amplitude de la modulation de la phase harmonique, la phase à l'origine de l'intensité harmonique et enfin l'amplitude de la modulation de l'intensité harmonique. À l'aide de la Transformée de Fourier temporelle, nous résolvons les fréquences des modes de vibration excités. Pour chaque pic de la transformée de Fourier, nous obtenons les amplitudes des modulations temporelles d'un mode vibrationnel et la phase à l'origine des modulations.

Nous avons tracé la phase harmonique et l'intensité harmonique de l'ordre 9 à 35. Les différents résultats sont explicités dans les paragraphes suivants.

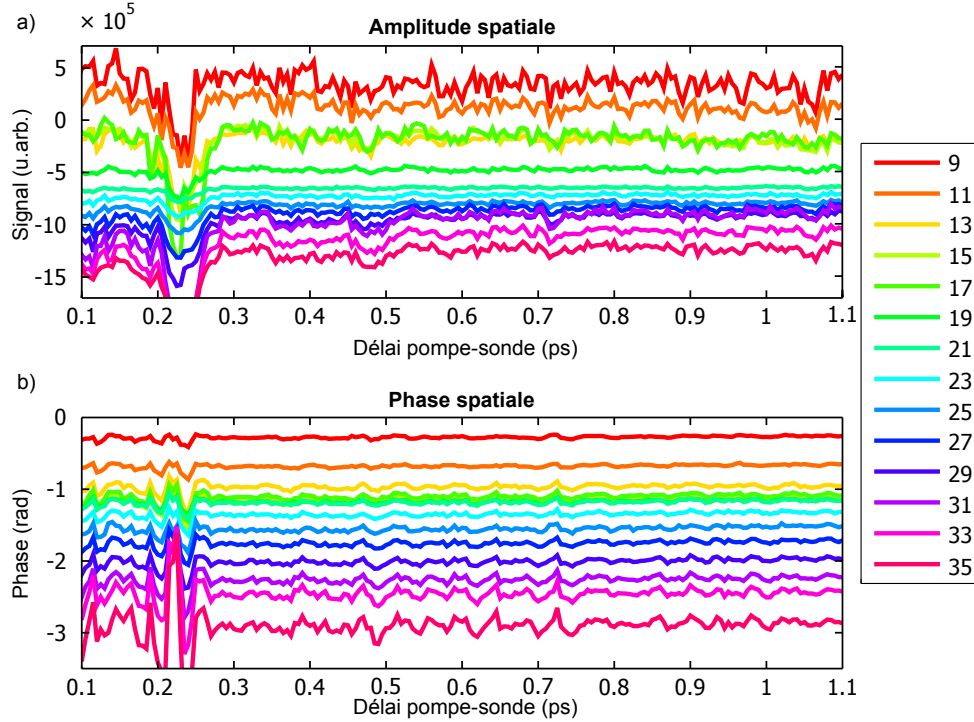


FIGURE 4.17 – Modulations temporelles de l'intensité a) et phase des harmoniques de 9 à 35 b).

Amplitude et phase harmonique

La Transformée de Fourier spatiale de chaque harmonique intégrée spectralement est réalisée. La fréquence spatiale est inversement proportionnelle à l'interfrange i . L'évolution de l'amplitude et de la phase du pic de cette transformée de Fourier spatiale sont tracées en fonction du délai pompe-sonde de 0,2 à 1 ps (voir figure 4.17). Les signaux sont modulés. Les profondeurs de modulations de l'intensité harmonique sont de 5 à 10%. Les modulations de la phase sont autour de 100 mrad. Ces valeurs dépendent aussi de l'ordre harmonique.

4.3.4 Transformée de Fourier temporelle : amplitude des modulations temporelles de l'amplitude et phase harmonique

Nous effectuons une transformée de Fourier temporelle rapide des signaux précédents de 0,3 à 1 ps. La composante continue a été retranchée. L'amplitude de modulation de l'intensité et la phase harmonique sont montrées en figure 4.18 et 4.19 pour tous les ordres harmoniques détectés.

Intensité harmonique

L'analyse par transformée de Fourier des modulations temporelles de l'intensité harmonique montre trois pics : l'un à 525 cm^{-1} , le plus fort, un autre à 775 cm^{-1} et le dernier à 643 cm^{-1} peu visible (seulement pour les ordres harmoniques faibles) : son amplitude est du même ordre de grandeur que le niveau de bruit. De plus, comme pour les mesures faites avec le réseau transitoire d'excitation, nous avons effectué une analyse de Gabor

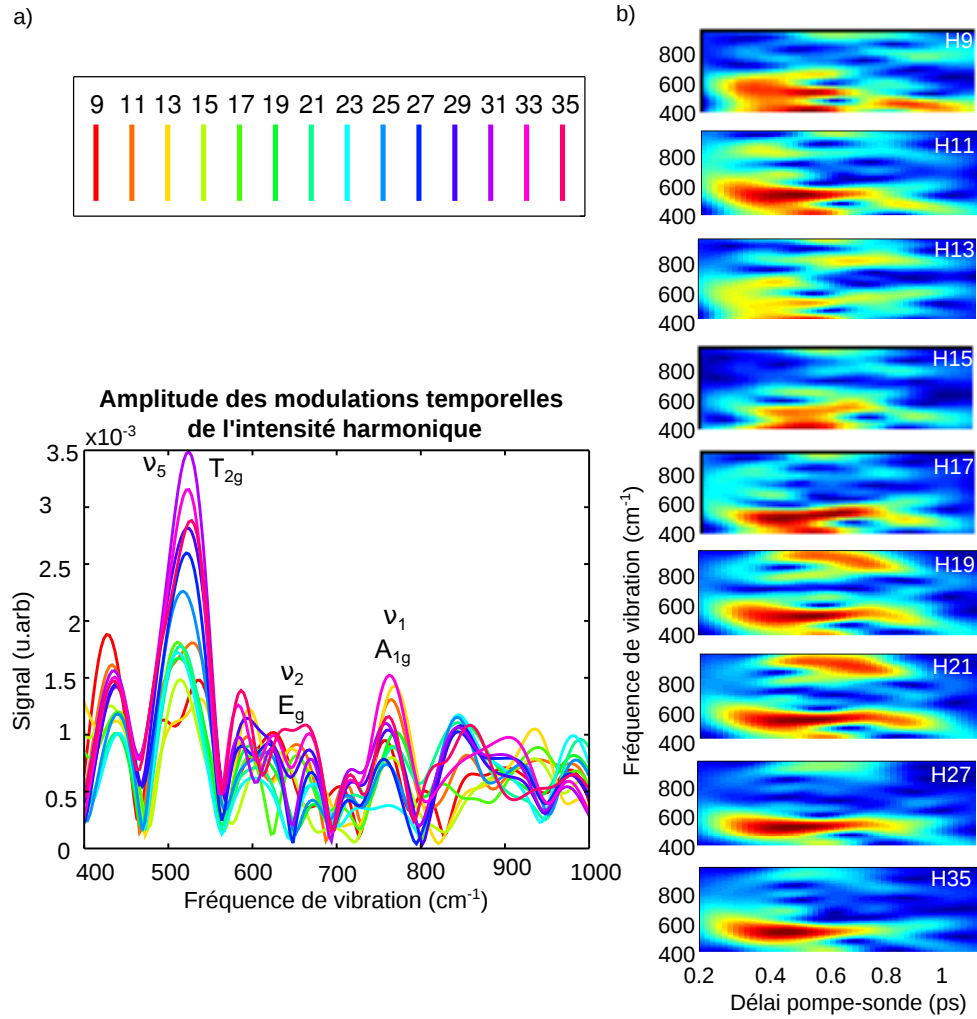


FIGURE 4.18 – Transformée de Fourier de l'amplitude des modulations temporelles de l'intensité harmonique en a) pour les ordres harmoniques 9 à 35. En b) Analyse de Gabor temporelle de la transformée de Fourier de l'amplitude des modulations temporelles de l'intensité harmonique pour différents ordres harmoniques de 9 à 35.

pour résoudre les fréquences de vibrations instantanées au cours du délai pompe-sonde. Jusqu'à 600-700 fs, le mode ν_5 , de période vibrationnelle 63 fs, est très fort puis décroît aux plus grands délais. Le mode ν_2 est visible aux courts délais pompe-sonde, durant les 500 premières femtosecondes et seulement pour les ordres harmoniques 11 et 13. Ces deux observations sont en accord avec les mesures précédentes et semblent robustes.

Cependant, nous avons des difficultés à résoudre le mode ν_1 , de période vibrationnelle 43 fs. D'un scan à l'autre, le poids relatif de ce mode en particulier peut changer. Nous verrons l'explication probable de cet effet à la fin de ce chapitre.

Par contre, cette technique interférométrique à deux sources résout également les modulations temporelles de la phase harmonique.

Phase harmonique

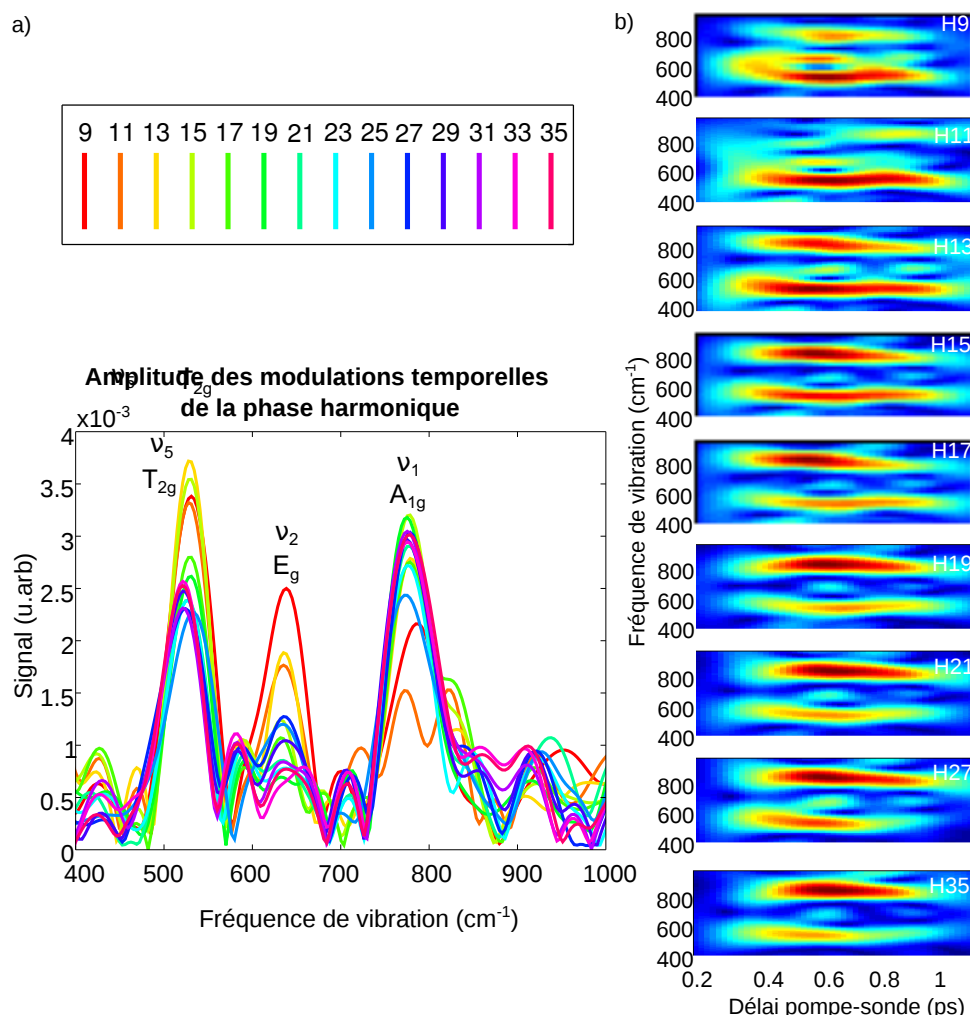


FIGURE 4.19 – Transformée de Fourier de l'amplitude des modulations temporelles de la phase harmonique en a) pour les ordres harmoniques 9 à 35. En b) Analyse de Gabor temporelle de la transformée de Fourier de l'amplitude des modulations temporelles de l'intensité harmonique pour différents ordres harmoniques de 9 à 35.

L'analyse par transformée de Fourier des modulations de la phase est montrée en figure 4.19. Les trois modes Raman vibrationnels sont bien résolus : ν_1 et ν_5 sont systématiquement visibles dans toutes les données expérimentales. Le mode ν_2 est davantage visible pour les faibles ordres harmoniques. Les modulations temporelles de la phase spatiale semblent donc être moins dépendantes des conditions expérimentales.

La mesure de la phase harmonique avec les deux sources est une mesure différentielle. La phase harmonique des molécules excitées est mesurée par rapport à une phase de référence (celle de l'autre source). Les fluctuations d'intensité laser affectent alors de la même manière les deux sources mais la phase relative est peu modifiée. Ainsi, la mesure de phase est plus robuste aux fluctuations d'intensité laser que la mesure de l'intensité.

L'étude de dynamiques moléculaires à l'aide de techniques interférométriques comme les deux sources est donc prometteuse. La mesure de la phase harmonique est une observable supplémentaire qui est extrêmement sensible aux changements de la géométrie de la molécule et moins affectée par les conditions expérimentales.

Comme pour l'intensité harmonique, nous résolvons les fréquences instantanées détectées au cours du délai pompe-sonde au moyen d'une analyse de Gabor. Une transition est claire. Pour les ordres harmoniques 11 et 13, le mode à 525 cm⁻¹ est dominant alors que le second mode à 775 cm⁻¹ domine le signal pour les ordres 19 à 35. La transition se fait autour des ordres harmoniques 15 et 17. Pour l'harmonique 15, le mode à 525 cm⁻¹ est légèrement dominant. Pour l'harmonique 17, les deux modes à 525 cm⁻¹ et 775 cm⁻¹ ont des poids relatifs égaux. Puis, la tendance s'inverse.

Les modulations de phase harmonique restent fortes de 0,4 à 0,9 ps. Le mode ν_2 est résolu sur un large intervalle, de 0,3 à 0,9 ps pour l'harmonique 11. Ce mode semble mieux résolu par la technique interférométrique à deux sources qu'avec la technique du Réseau Transitoire d'Excitation. Par contre, pour les ordres harmoniques élevés, ce mode est peu visible.

Phase à l'origine des modulations temporelles de l'intensité et phase harmonique

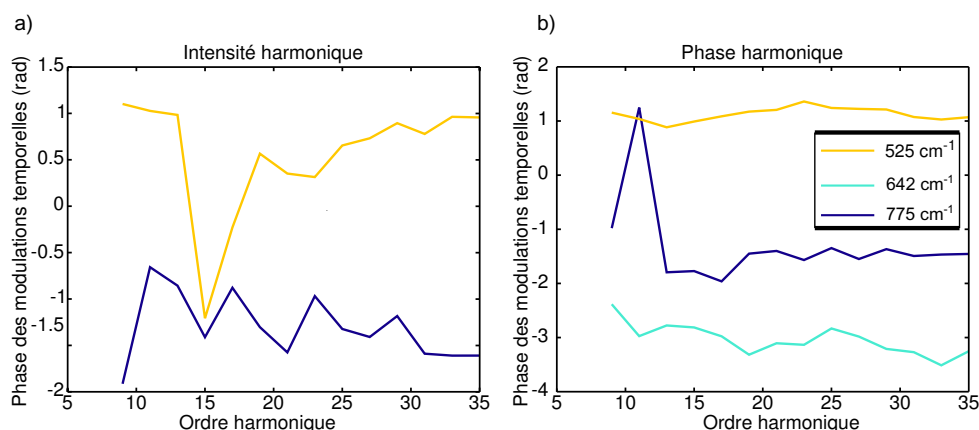


FIGURE 4.20 – Phase à l'origine des modulations temporelles de l'intensité harmonique en a) et de la phase harmonique en b) pour chaque mode de vibration. La phase mesurée n'est pas une valeur absolue.

Nous pouvons aussi résoudre la phase des modulations temporelles de l'intensité et phase harmonique (cf figure 4.20). Deux observations sont frappantes. Pour la phase à l'origine des oscillations de l'intensité harmonique du mode à 525 cm⁻¹, l'harmonique 15 présente un saut de phase. Nous avons systématiquement observé ce saut. Pour la phase à l'origine de la phase harmonique, c'est l'harmonique 11 qui présente un comportement singulier avec un saut de π radians lié au mode à 775 cm⁻¹. Le même comportement a été observé avec les mesures RTE. Nous avons interprété l'origine de ce saut de phase comme étant la réponse du dipôle de recombinaison propre à l'harmonique 11.

Pour les mesures à deux sources, les délais pompe-sonde vont de -0,1 ps à 1,2 ps. Nous n'avons pas enregistré de données à plus grands délais. Comme les dynamiques liées aux

dimères de SF_6 ont des périodes vibrationnelles proche d'une soixantaine de femtosecondes, nous détectons seulement un peu plus d'une oscillation et demi. C'est insuffisant pour comparer les résultats obtenus par le Réseau Transitoire d'Excitation et les deux sources. Nous ne pouvons pas affirmer que ces deux types de techniques sont sensibles à la présence de dimères. Cependant, des éléments d'analyse semblent indiquer que la technique à deux sources est aussi sensible à ces phénomènes.

En effet, nous avons effectué la même analyse de Gabor que pour le réseau transitoire d'excitation et il semblerait que la fréquence centrale résolue au cours du délai pompe-sonde oscillent avec une période semblable à celle mesurée par la technique de réseau transitoire d'excitation.

4.3.5 Influence des canaux d'ionisation

Comme nous l'avions introduit à la fin du chapitre précédent, des petits changements structuraux du milieu de génération peuvent induire des modifications significatives de l'émission harmonique. L'excitation pompe par Diffusion Raman Stimulée impulsionnelle modifie de l'ordre de 1 % les longueurs de liaisons des molécules. Pour des systèmes moléculaires, le signal cohérent de génération d'harmoniques peut provenir des contributions de différentes orbitales moléculaires.

En conséquence, la phase et l'amplitude de chaque signal provenant de canaux d'ionisation différents peuvent changer et modifier ce que l'on peut appeler l'interférogramme harmonique. En effet, la géométrie moléculaire peut altérer les potentiels d'ionisation. Un changement de 65 meV produit une variation de la phase harmonique (dans le plateau) de 100 mrad. De plus, des levées de dégénérescences électroniques des orbitales moléculaires peuvent se produire et autoriser l'accessibilité à d'autres canaux d'ionisation. Enfin, les distorsions de la molécule peuvent affecter les moments dipolaires d'ionisation et de recombinaison.

Nous avons voulu regarder les contributions relatives de chaque mode vibrationnel en fonction de l'ordre harmonique. Le poids de chaque mode vibrationnel en intensité et en phase est extrait en intégrant le pic correspondant de la transformée de Fourier temporelle et en normalisant par le signal total. Les résultats que nous présentons ici, liés à l'intensité harmonique sont ceux du groupe de Weizmann, où l'expérience a été réalisée en Israël avec un système similaire et des intensités comparables. Ces expériences ont été réalisées par Michal Dagan, Nirit Dudovich et Hadas Soifer. Ceux concernant la phase harmonique, sont les résultats du CELIA que nous avons présentés dans les précédents paragraphes. Nous avons fait le choix de montrer des résultats obtenus dans deux groupes et lieux différents car notre but est de comparer ces résultats avec des calculs théoriques. Pour confronter et comparer les simulations avec des résultats expérimentaux, il est important que ces derniers soient surtout robustes et donc fiables. Les résultats du groupe de Weizmann sont moins bruités que ceux que nous avons obtenu pour l'intensité harmonique et laissent apparaître clairement le mode ν_1 . De même, les résultats obtenus au CELIA pour la phase harmonique, sont robustes.

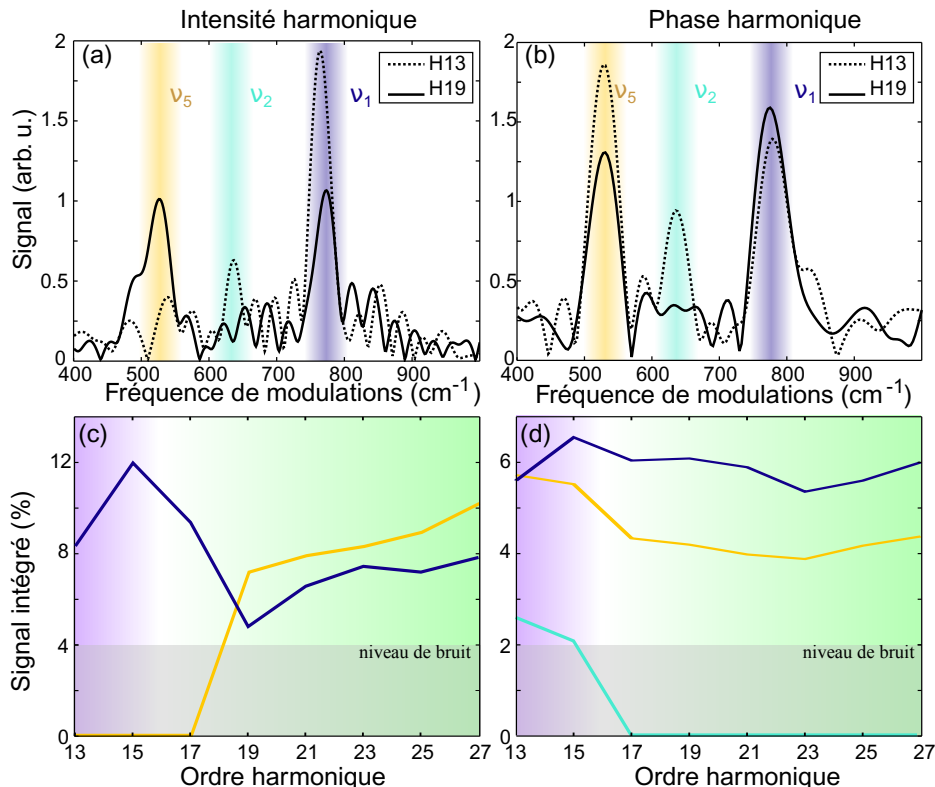


FIGURE 4.21 – Transformée de Fourier des modulations temporelles de l'intensité a) (résultats du Weizmann) et de la phase harmonique b) (résultats du CELIA) des ordres 13 et 19, montrant les différentes contributions des modes Raman : en bleu-violet est représenté le mode ν_1 à 775 cm⁻¹, en bleu-vert, le mode ν_2 à 643 cm⁻¹ et en jaune le mode ν_5 à 525 cm⁻¹. La contribution de chaque mode, obtenu en intégrant le pic de la Transformée de Fourier est montré en fonction de l'ordre harmonique en c) (intensité) et d) (phase).

Réponse des canaux d'ionisation aux différents modes de vibration

Les résultats sont présentés en figure 4.21 en fonction de l'ordre harmonique. Pour l'intensité harmonique, une transition claire est observée autour de l'harmonique 17, comme pour les résultats avec les molécules statiques. Elle correspond à un changement de canal d'ionisation : du canal C en dessous de l'harmonique 17 au canal A au dessus de l'harmonique 17. Dans la région inférieure à 25 eV, le mode dominant est le mode ν_1 . Au dessus de l'harmonique 17, c'est le mode ν_5 qui domine légèrement. Excepté pour l'harmonique 13, le mode ν_2 n'a pas de contribution significative. Pour la phase harmonique, les tendances des poids relatifs sont très différents : le mode ν_1 domine au dessus de l'harmonique 17 où le canal A est dominant. En dessous de l'harmonique 17, où le canal C domine, les deux modes ν_1 et ν_5 ont des poids relatifs comparables, le mode ν_2 contribue aussi mais plus faiblement.

Des calculs complets d'émission harmoniques à partir de molécules excitées vibrationnellement devront être réalisés. Pour l'instant, les modifications du signal d'ionisation en champ fort ont été considérées pour les deux modes de vibrations dominants ν_1 et ν_5 et calculées par S. Patchkovskii.

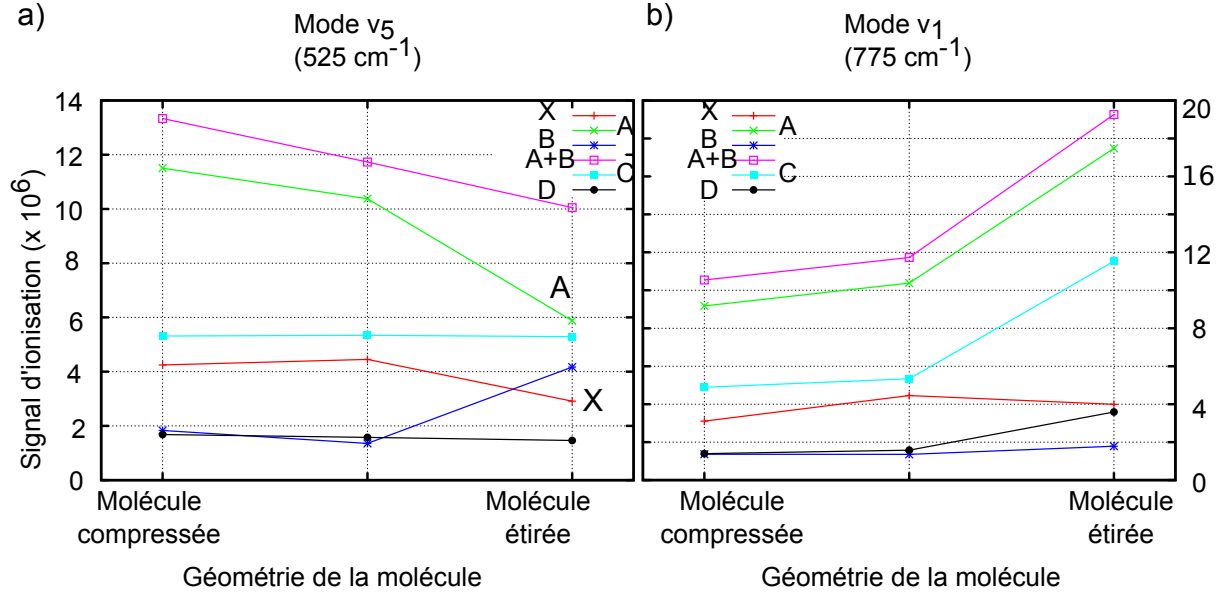


FIGURE 4.22 – Signal d’ionisation calculé à partir des différents canaux d’ionisation. a) pour le mode à 525 cm^{-1} et b) à 775 cm^{-1} en fonction de la géométrie de la molécule.

Pour le canal C, l’ionisation est maximale quand la molécule est étirée pour le mode ν_1 . Le mode ν_5 ne présente aucune modulation d’ionisation. Les deux modes associés au canal A sont modulés. La probabilité d’ionisation est maximale lorsque la molécule est étirée pour le mode ν_1 et minimale pour le mode ν_5 , cf figure 4.22. L’accord avec les contributions de chaque mode en fonction de l’ordre harmonique donc du canal d’ionisation est remarquable. Une autre modulation à prendre en considération est celle des moments dipolaires de recombinaison, mais nous ne disposons pour le moment pas de calculs.

Ces premiers calculs aident à l’interprétation des contributions de chaque mode de l’intensité harmonique. Pour la phase harmonique, des simulations avancées sont nécessaires. Notamment, il est important de considérer les modulations des valeurs de potentiel d’ionisation au cours de la vibration de la molécule. Pour cela, on doit simuler l’excitation vibrationnelle de la molécule, considérer chaque canal d’ionisation impliqué dans le processus de génération et prendre en compte la dynamique de l’ion entre les étapes d’ionisation et de recombinaison. Sa mise en oeuvre est difficile car il faut inclure les différentes étapes du processus de génération influençant les dynamiques moléculaires, comme l’a fait [Walters 09] en incluant les différents canaux d’ionisation.

4.3.6 Spectroscopie encodée dans la dérive de fréquence

Précédemment, nous avons vu qu’il était difficile de résoudre le mode ν_1 , de période vibrationnelle 43 fs par spectroscopie harmonique. Or, typiquement, la durée de l’impulsion de génération (une trentaine de femtosecondes) est comparable à la période vibrationnelle de ce mode. En 30 fs, la molécule va continuer à vibrer, sa géométrie va changer significativement.

Le mécanisme de génération d’harmoniques va alors être sensible à ces changements

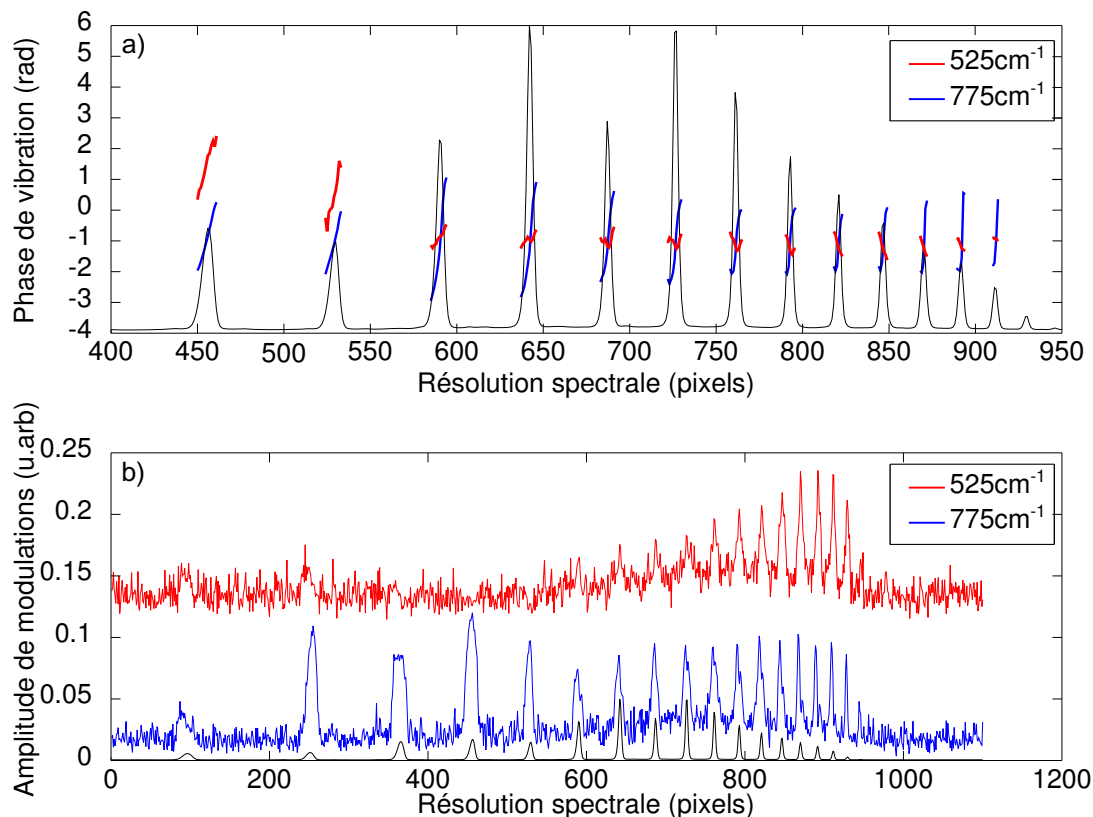


FIGURE 4.23 – Spectre intégré spatialement en noir (Harmonique 9 à 35). Résultats de Weizmann. Technique de SEDF (Spectroscopie encodée dans la dérive de Fréquence). Résolution spectrale de la phase à l'origine des modulations temporelles du spectre harmonique pour le mode à 525 cm⁻¹ a) en rouge et 775 cm⁻¹ b) en bleu. Les variations de phase pour le mode à 525 cm⁻¹, de période 63 fs sont moins importantes que pour le mode à 775 cm⁻¹, de période vibrationnelle plus courte : 43 fs.

de géométrie. Pour connaître la dynamique de la molécule au cours de l'impulsion de génération, nous pouvons effectuer une analyse spectrale.

Cette analyse, nommée spectroscopie encodée dans la dérive de fréquence, a été détaillée et réalisée pour les dynamiques vibrationnelles de N₂O₄ (cf chapitre 2). De la même façon, nous résolvons les dynamiques vibrationnelles des molécules de SF₆ lors de son interaction avec l'impulsion sonde. L'observable est la phase à l'origine des modulations de l'intensité harmonique pour un mode de vibration donné. Rappelons que les fréquences élevées d'une harmonique sont émises avant les fréquences basses, la lecture de la dynamique de la molécule durant l'interaction avec l'impulsion de génération se lit donc de gauche (hautes fréquences) à droite (basses fréquences) sur la figure 4.23. Au cours de l'interaction avec l'impulsion de génération, la phase à l'origine résolue croît pour toutes les harmoniques. La variation est de l'ordre de 1 radian pour le mode à 525 cm⁻¹. Les variations sont plus grandes pour le mode à 775 cm⁻¹. C'est cohérent car la période de vibration est plus courte.

De plus, la phase à l'origine du mode à 775 cm⁻¹ varie environ de π radians entre l'aile bleue et l'aile rouge du spectre d'une harmonique. Autrement dit, l'aile bleue est

maximisée quand l'aile rouge est minimisée. Comme la phase à l'origine des modulations temporelles mesurée est une moyenne spectrale de chaque harmonique, cela peut expliquer pourquoi en moyenne le signal n'oscille pas pour le mode de période vibrationnelle 43 fs. Les contributions de l'aile bleue et l'aile rouge de l'émission harmonique pour le mode à 775 cm^{-1} s'ajoutent et donc les oscillations peuvent disparaître.

La correspondance temps-fréquence qui permet de mesurer la phase à l'origine des modulations temporelles dépend fortement de la dérive de fréquence du champ laser. En effet, à la dérive de fréquence intrinsèque de l'harmonique q s'ajoute q fois la dérive de fréquence du champ laser [Mauritsson 04]. D'un jour à l'autre, il est possible que nous n'ayons pas optimisé la durée des impulsions infrarouges de la même manière et cela peut expliquer pourquoi nous n'obtenons pas systématiquement le même poids de ce mode et qu'il est difficile de le résoudre par spectroscopie harmonique.

4.4 Conclusion et Perspectives

La spectroscopie harmonique est maintenant largement utilisée pour sonder des dynamiques électroniques, rotationnelles et vibrationnelles. Aujourd'hui, nous disposons de diverses techniques interférométriques adaptées comme celles présentées dans les premiers chapitres de cette thèse. Elles ont permis de détecter des dynamiques rotationnelles dans des systèmes linéaires comme N_2 ou CO_2 . Grâce aux études réalisées sur les dynamiques vibrationnelles de SF_6 , nous sommes en mesure de proposer ces techniques comme des outils fiables pour l'étude de systèmes moléculaires polyatomiques, impliquant divers canaux d'ionisation et des phénomènes de résonance dans le processus de génération. Chacune d'elles a ses avantages :

- La technique du réseau transitoire d'excitation consiste à moduler spatialement l'excitation induite par les impulsions pompes. En champ lointain, les harmoniques sont diffractées par ce réseau d'excitation. Dans les ordres de diffraction, le contraste signal utile sur bruit est augmentée. Le signal harmonique diffracté encode alors des informations liées à la dynamique initiée et résolues avec un meilleur contraste. La spectroscopie de réseau transitoire est sensible à la phase harmonique mais l'analyse est non triviale car la phase est extraite de l'intensité du signal. Cette technique interférométrique a prouvé sa capacité à révéler les dynamiques vibrationnelles du monomère et du dimère de SF_6 .
- La génération d'harmoniques à partir de deux sources séparées spatialement, permet d'accéder en une seule mesure à deux observables complémentaires : l'intensité harmonique et la phase harmonique. Avec cette approche, nous accédons directement à la phase harmonique qui est généralement non mesurable avec des techniques spectroscopiques conventionnelles. Cette dernière apporte des informations complémentaires par rapport aux mesures de l'intensité harmonique. Elle est gouvernée majoritairement par les variations de potentiel d'ionisation lors des mouvements nucléaires et est aussi moins sensible aux fluctuations d'intensité laser. Nous avons pu ainsi mieux résoudre les multiples modes de vibrations.

Nous avons mis en place diverses techniques interférométriques fiables et utilisables pour des systèmes polyatomiques ainsi que plusieurs procédures d'analyse complémentaires pour révéler :

- des dynamiques lentes (comme celles des dimères) par une analyse de Gabor.
- des dynamiques rapides au moyen de l'analyse SEDF : la spectroscopie encodée dans la dérive de fréquence. L'influence de l'impulsion sonde sur la dynamique du système est résolue sur une quinzaine de femtosecondes, durée d'une harmonique générée [Mairesse 05].

Le nombre important de résultats et de données expérimentales enregistrées nous ont permis de dégager un certain nombre d'observations. À l'aide de ces techniques interférométriques, nous avons observé la réponse des différents canaux d'ionisation impliqués dans la génération d'harmoniques via une excitation vibrationnelle en mesurant les réponses du signal harmonique en phase et en amplitude. En conclusion, les modes dominants l'intensité harmonique changent suivant l'ordre harmonique. Une transition est visible autour de l'harmonique 17, comme pour SF₆ statique et pourrait être la manifestation d'un changement des canaux d'ionisation impliqués dans le processus de génération. Ces mesures semblent corroborées avec les signaux d'ionisation calculés pour chaque canal d'ionisation en fonction de la géométrie de la molécule. La mesure de la phase harmonique apporte des informations complémentaires : quel que soit l'ordre harmonique, le mode dominant est le mode de période vibrationnelle la plus courte, le mode à 775cm⁻¹. Pour le moment, nous n'avons pas interprété l'origine de ce comportement. Nous aurions besoin de simulations complètes de génération d'harmoniques, incluant les différents canaux d'ionisation impliqués dans la génération d'harmoniques de SF₆, qui sont bien souvent complexes.

Grâce à ces travaux, de nombreuses caractéristiques de la génération d'harmoniques ont été extraites dont les valeurs sont robustes. Les théoriciens ont alors à leur disposition de nombreuses observables mesurées auxquelles ils peuvent rattacher et confronter leurs résultats théoriques. Plus généralement, alors que l'identification des canaux en spectroscopie harmonique a jusqu'ici largement reposée sur l'alignement moléculaire (excitation rotationnelle), ces travaux montrent qu'il est possible d'utiliser l'excitation vibrationnelle. Ce résultat est important car il est plus largement applicable à des systèmes moléculaires polyatomiques ne pouvant être alignés.

CHAPITRE 5

ÉTUDE DU DICHROÏSME CIRCULAIRE DE PHOTOÉLECTRONS (DCP) AVEC UNE SOURCE HARMONIQUE XUV, FEMTOSECONDE ET QUASI-CIRCULAIRE

Le rayonnement XUV polarisé circulairement constitue une sonde particulièrement intéressante pour l'étude de molécules chirales [Böwering 01], [Powis 08b], [Garcia 13] ou l'étude des propriétés magnétiques des solides [Stöhr 93], [Nolting 00]. Un tel rayonnement peut être produit en ajustant les trajectoires électroniques dans un synchrotron, et c'est donc sur ce type d'installation que la plupart des expériences sont réalisées. Étant donné le faible nombre d'installations dans le monde, la pression en termes de temps de faisceau est importante. La situation est encore plus critique concernant la possibilité de réaliser des études résolues en temps à l'échelle femtoseconde. Seuls quelques dispositifs, comme certains lasers à électrons libres (FERMI en Italie [Allaria 12]) ou des synchrotrons couplés à des lasers femtosecondes (femto-slicing, [Čutić 11]) existent.

La génération d'harmoniques d'ordre élevé est une source brillante, cohérente et ultra-courte qui est tout à fait appropriée pour réaliser des expériences de spectroscopie résolue en temps à l'échelle femtoseconde. Cependant, les harmoniques sont en général polarisées linéairement.

Différents travaux ont été réalisés pour produire des sources harmonique XUV, de polarisation quasi-circulaire. Des dispositifs expérimentaux existent comme l'utilisation de multiples réflexions du rayonnement harmonique sur des surfaces de réflectivités complexes pour les polarisations S et P différentes [Vodungbo 11] mais le flux de photons est réduit de deux ordres de grandeur. Une seconde idée a été de manipuler directement dans le mécanisme de génération la polarisation du laser générateur. Dans un milieu isotrope, le processus de génération d'harmoniques d'ordre élevé délivre un spectre d'harmoniques dans l'XUV de durée femtoseconde, cependant il est bien connu que la polarisation de ce rayonnement est linéaire comme la polarisation du champ générateur. Pour augmenter l'ellipticité du rayonnement, il est alors nécessaire d'augmenter l'ellipticité du champ générateur, ce qui réduit inévitablement le flux de photons (cf chapitre 1). L'ellipticité laser ne dépasse pas généralement une trentaine de pourcents. La seule exception à cette règle est la production de l'harmonique 17 dans le néon fortement elliptique mais dont le flux de photon est faible [Antoine 97]. Depuis peu, il a été montré qu'en brisant la symétrie du milieu,

il était possible de générer des harmoniques polarisées elliptiquement. Ces expériences ont été réalisées sur des molécules de N_2 alignés à 60° de la direction de polarisation linéaire du laser. Cette source, de bonne efficacité de génération est néanmoins difficile à générer car elle nécessite un alignement efficace des molécules. Très récemment, la génération d'harmoniques à deux couleurs (800 nm et 410 nm) avec des champs polarisés circulairement droit et gauche a montré la production d'un spectre composé de doubles pics polarisés circulairement gauche et droit et de bonne efficacité de génération [Fleischer 14]. Cette méthode a été utilisée pour des expériences de dichroïsme circulaire magnétique XUV.

Dans les précédents chapitres, nous avons révélé l'existence d'harmoniques générées dans SF_6 polarisées elliptiquement avec un dispositif expérimental facile à mettre en place. Les harmoniques ont plus de 80% d'ellipticité pour seulement 20% d'ellipticité du champ fondamental. Nous attribuons cela aux orbitales moléculaires impliquées dans le processus de génération d'harmoniques, et plus particulièrement à des effets de résonance de forme et d'autoionisation. La résolution de dynamiques vibrationnelles rapides de SF_6 par spectroscopie harmonique, de l'ordre d'une quarantaine de femtosecondes, a assuré que ces phénomènes ne modifient pas la durée femtoseconde des harmoniques. C'est cette découverte qui a alors motivé l'objet de ce chapitre : l'étude du dichroïsme circulaire de photoélectrons à l'échelle femtoseconde.

La photoionisation de molécules chirales comme la fenchone ou le limonène par un rayonnement polarisé circulaire droit ou gauche n'est pas la même. La photoionisation d'une molécule chirale par un rayonnement polarisé circulairement diffère aussi suivant l'énantiomère utilisé. Ces propriétés de dichroïsme circulaire peuvent être observées en enregistrant les spectres de photoélectrons résolus angulairement associés [Berova 00].

Dans la première section de ce chapitre, nous caractérisons l'état de polarisation du rayonnement harmonique généré par des impulsions UV au moyen d'une technique expérimentale de polarimétrie optique.

Dans une seconde partie, nous utiliserons cette source pour ioniser des molécules chirales. Nous détaillerons l'expérience qui nous a permis d'enregistrer des spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire résolu angulairement en fonction de l'énantiomère. À partir de ces résultats, nous verrons comment caractériser à la fois l'état de polarisation du rayonnement harmonique lui-même et le dichroïsme circulaire de la fenchone et du limonène. Notre travail mettra alors en évidence l'existence d'une nouvelle source harmonique XUV femtoseconde de polarisation quasi-circulaire à la fois compacte, de faible coût et facile à implémenter. Cette source possède toutes les excellentes propriétés des harmoniques comme la cohérence, une bonne efficacité de génération et de durée femtoseconde. L'étude du dichroïsme circulaire de photoélectrons permet alors de valider nos premières observations et de proposer une nouvelle source XUV femtoseconde de polarisation circulaire, fiable, utilisable par tous et ouvrant le champ à de nombreuses expériences résolues en temps.

Enfin, en troisième partie, nous développerons l'étude des spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire pour différentes molécules chirales : la fenchone et le limonène. Ces études sont réalisées pour différents processus d'ionisation. L'ionisation à un photon par rayonnement harmonique et l'ionisation multiphotonique à 400 nm et 800 nm. On comparera ainsi les spectres obtenus pour différents régimes d'ionisation.

5.1 Polarimétrie des harmoniques

Après notre première observation d'harmoniques fortement elliptiques générées à une longueur d'onde du champ fondamental de 800 nm, nous avons été amené à poursuivre ces études de polarimétrie dans le but de découvrir de nouvelles sources XUV femtosecondes, de polarisation quasi-circulaire, de meilleure efficacité de génération et fiable pour des futures mesures de dichroïsme circulaires. Cela nous a conduit à effectuer des mesures de polarimétrie à 400 nm pour diverses raisons. Tout d'abord, les différents ordres harmoniques sont davantage espacés en énergie : 6,2 eV. Pour nos mesures de dichroïsme circulaire, c'est un réel avantage pour discerner les multiples contributions énergétiques lors de l'ionisation de molécules chirales polyatomiques. D'autre part, plus la longueur d'onde du fondamental est courte, plus l'efficacité de génération augmente. Le choix de l'UV est donc adéquat.

Dans un premier temps, nous détaillerons le dispositif expérimental de polarimétrie XUV mis en place pour ces études. Nous caractérisons ainsi la polarisation des harmoniques d'ordre élevé, utilisées comme source ionisante lors de l'étude des spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire dans la deuxième partie.

5.1.1 Dispositif expérimental dans l'XUV

L'état de polarisation d'un rayonnement, complètement polarisé ou polarisé partiellement, peut être décrit par quatre ou cinq paramètres de Stokes : s_0 est l'intensité totale, s_1 , s_2 et s_3 caractérisent son taux de polarisation et des paramètres liées à la forme de l'ellipse de polarisation. s_0^{np} est la quantité du rayonnement non polarisé. Expérimentalement, la caractérisation de la polarisation d'un rayonnement est conduite par des mesures de polarimétrie optique nécessitant un polariseur tournant et une lame quart d'onde. Le polariseur permet de connaître les trois premiers paramètres de Stokes : l'intensité totale et les projections du champ électrique suivant les deux axes de polarisation. L'ajout d'une lame quart d'onde donne le dernier paramètre s_3 correspondant au sens de rotation l'extrémité du champ et au degré d'ellipticité. En effet, la lame modifie la polarisation de la lumière incidente polarisée circulairement et ne modifie pas la polarisation de la lumière dépolarisée. Finalement, la polarisation de la lumière est entièrement caractérisée (non polarisée, partiellement polarisée ou complètement polarisée) par l'ensemble des paramètres de Stokes. Pour plus de détails, le lecteur pourra lire l'annexe 1.

L'adaptation du montage de polarimétrie au rayonnement XUV est plus complexe. De manière générale, les optiques en transmission absorbent dans l'XUV. C'est pourquoi, nous utiliserons un polariseur en réflexion. De plus, la caractérisation complète du rayonnement XUV nécessite de connaître s_3 . Pour le mesurer, on doit introduire une lame quart d'onde à 45° des axes de l'ellipse harmonique. Des optiques en réflexion, jouant le rôle de lame quart d'onde, existent et sont utilisés pour caractériser les rayonnements synchrotrons. Il s'agit de trois miroirs disposés de telle sorte que le déphasage des composantes de polarisation S par rapport à la polarisation P est $\pi/2$. Pour la polarimétrie harmonique, nous avons besoin de miroirs de large bande spectrale et ne réduisant pas trop le flux de photons. Nous n'avons pas ce type de miroirs. C'est pourquoi la quantité s_3 n'est pas mesurée.

De plus, il a été montré que les effets macroscopiques de la génération d'harmoniques peuvent conduire à une polarisation partielle des harmoniques [Antoine 96b], [Antoine 97].

L'étude porte donc sur un rayonnement polarisé partiellement.

À l'aide du formalisme de Stokes, décrit plus en détail dans l'appendice A, on peut décrire le rayonnement harmonique polarisée partiellement. ϕ_0 est l'angle de rotation de l'ellipse harmonique par rapport à l'un des axes de l'ellipse du champ générateur, ϵ le degré d'ellipticité et P le degré de polarisation. L'ellipticité du champ harmonique est décrite par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \tan(2\phi_0) &= \frac{s_2}{s_1} \\ \epsilon &= \text{sgn}(s_3) \sqrt{\left(\frac{s_0 - s_0^{np} - \sqrt{s_1^2 + s_2^2}}{s_0 - s_0^{np} + \sqrt{s_1^2 + s_2^2}} \right)} \\ P &= \sqrt{\frac{(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2)}{s_0^2}} = \frac{s_0 - s_0^{np}}{s_0} \end{aligned} \quad (5.1)$$

sgn est le signe de s_3 .

Expérimentalement, le détecteur mesure une intensité totale du signal et nous n'avons pas idée de la quantité de signal non polarisée s_0^{np} . Nous n'accédons alors qu'à certains paramètres de Stokes (s_0, s_1, s_2), caractéristiques de la polarisation des harmoniques.

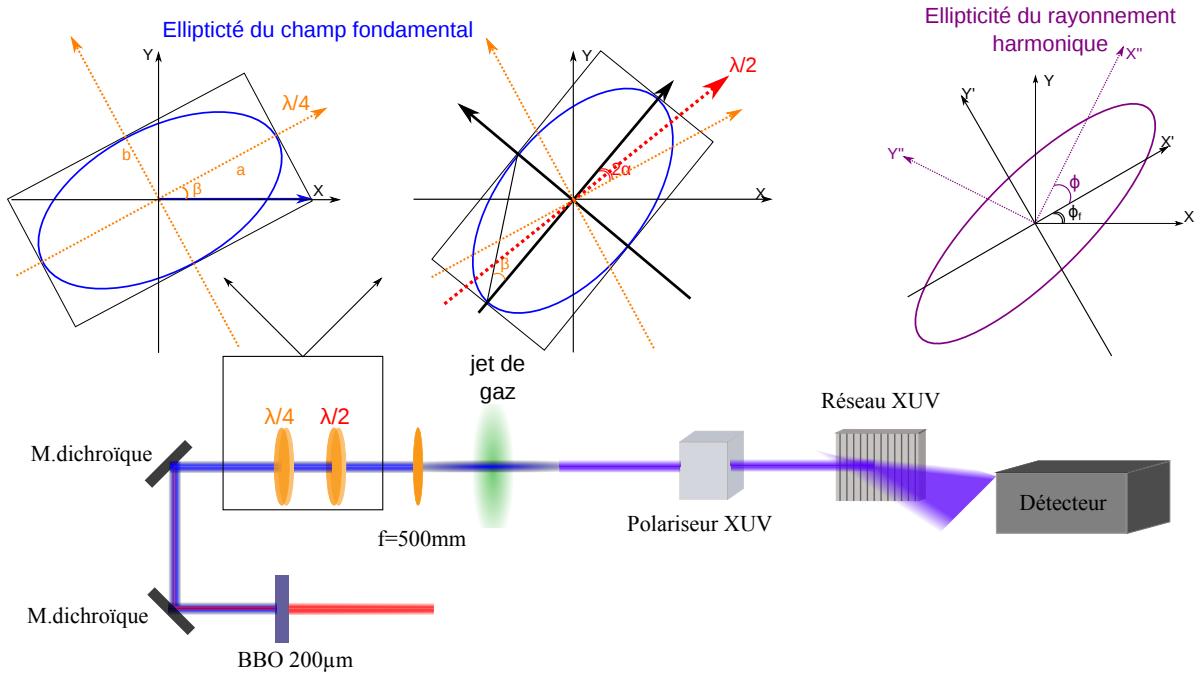


FIGURE 5.1 – Dispositif expérimental de polarimétrie de rayonnement harmonique. Une lame quart d'onde suivie d'une lame demi-onde contrôle la polarisation du champ fondamental. Un polariseur XUV est placé dans la chambre de détection et réfléchit davantage la composante R_s que la composante R_p du rayonnement harmonique généré.

Le dispositif expérimental de polarimétrie XUV est similaire à celui du chapitre 3. Le laser utilisé est le laser Aurore à 1kHz de taux de répétition et 11 mJ par impulsion en entrée de salle. Les impulsions laser de longueur d'onde 800 nm ont une durée de 27 fs. Un

télescope, composé de deux miroirs concave et convexe, réduit la taille du faisceau laser par deux et est inséré avant la génération de la seconde harmonique, générée à l'aide d'un BBO de type I de $200\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Le faisceau UV, d'énergie $400\text{--}500\text{ }\mu\text{J}$ par impulsion et de largeur spectrale à mi-hauteur de 9 nm , est focalisé par une lentille de focale 50 cm au niveau du jet moléculaire. La taille du faisceau (7 mm de diamètre) est ajustée avec un iris variable pour optimiser le signal harmonique. Avant la focalisation, une lame quart d'onde est introduite de façon à contrôler l'ellipticité du champ fondamental. La polarisation de l'ellipse est ensuite tournée avec une lame demi-onde. Une fenêtre d'entrée en SiO_2 de 1 mm d'épaisseur est utilisée. Nous voulons appliquer une contrainte uniforme pour éviter de créer des anisotropies. Ici, elle est maintenue uniformément par un support. Toute contrainte mécanique applique une force sur le matériau et crée une variation d'indice du milieu qui affecte la polarisation du champ incident. Expérimentalement, il est très important de s'assurer que cet effet de biréfringence induit par la fenêtre d'entrée est négligeable. Les résultats peuvent être altérés. On peut s'en assurer en mesurant la polarisation du 400 nm en sortie d'expérience.

Plusieurs sources de gaz sont utilisés : un jet continu de $300\text{ }\mu\text{m}$ et une cellule de 2 mm d'épaisseur.

Entre la zone d'interaction et le détecteur sont placés un trou de pompage différentiel (de diamètre 2 mm) et un polariseur XUV. Puis, les harmoniques sont résolues spectralement et spatialement par un réseau XUV. Nous les détectons à l'aide de galettes de microcanaux, d'un écran de phosphore et d'une caméra CCD 12 bits.

5.1.2 Polariseur XUV

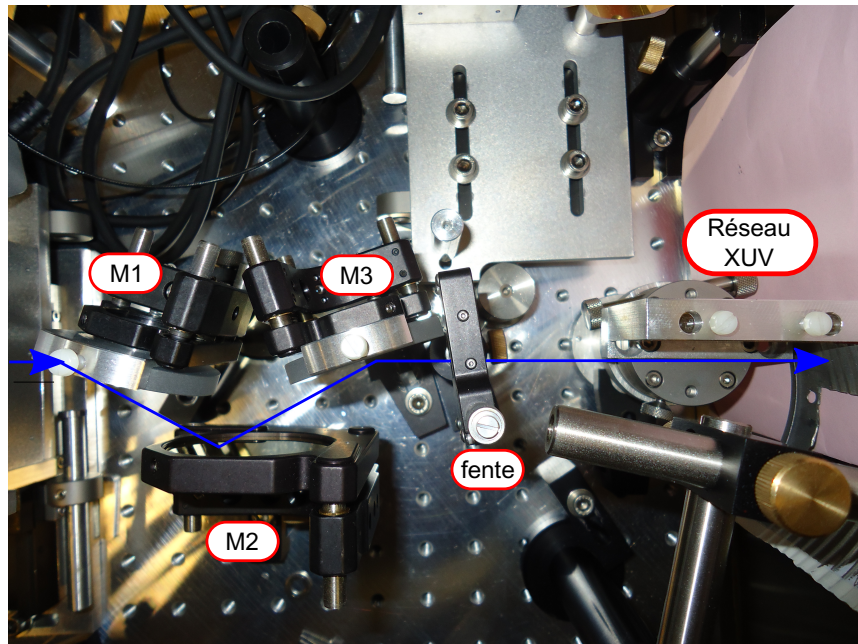


FIGURE 5.2 – Polariseur XUV composé de trois miroirs avec revêtement en or placés à 75° , 60° et 75° . Une fente est introduite après les miroirs pour limiter la lumière diffusée.

Le polariseur XUV est composé de trois miroirs avec revêtement en or positionnés avant le réseau XUV. Il est montré en figure 5.2. Les deux premiers miroirs dévient la trajectoire du faisceau harmonique et le troisième miroir renvoie le faisceau harmonique selon sa direction initiale. Avec cette configuration, le réseau XUV n'a pas besoin d'être déplacé et il est facile de changer de configuration expérimentale rapidement pour d'autres expériences.

Les trois miroirs avec revêtement en or sont placés avec des angles d'incidence respectifs de 75° , 60° , 75° . Le choix des angles de chaque miroir est un compromis entre des contraintes d'espace dues à la taille de la chambre de détection, le contraste du polariseur obtenu avec ces angles et le niveau de signal total détecté.

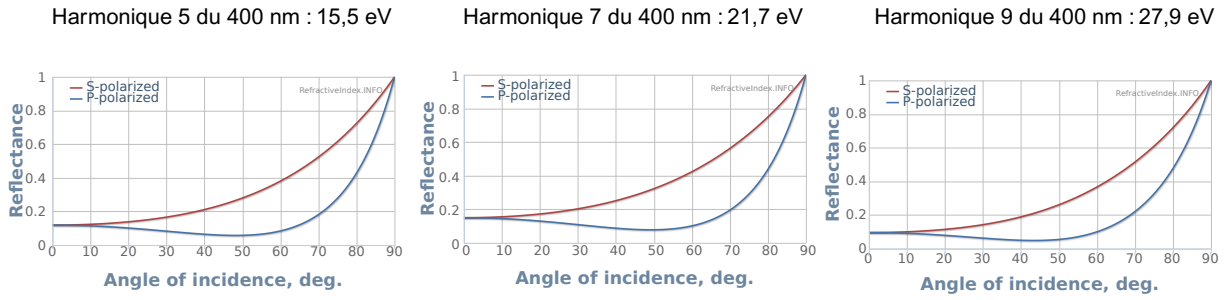


FIGURE 5.3 – Réflectivité R_s et R_p d'un miroir avec revêtement en or en fonction de l'angle d'incidence pour trois harmoniques : à 15,5 eV, 21,7 eV et 27,9 eV.

Avec le logiciel refractiveindex.info, nous avons calculé les valeurs théoriques de réflectivité en intensité R_s et R_p d'un miroir en or (figure 5.3). La réflectivité R_s en polarisation S (c'est-à-dire parallèle à la surface du miroir, le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence) vaut 1 pour une incidence rasante. Elle décroît progressivement lorsque l'angle relatif entre la direction du faisceau et le miroir augmente. La réflectivité R_p en polarisation P (Le champ électrique est dans le plan d'incidence) n'a pas la même allure que R_s . Sa courbe passe par un minimum autour de 50° . R_s et R_p sont représentés en figure 5.3 pour différents angles d'incidence. De plus, le rapport $\frac{R_p}{R_s}$ varie avec l'ordre harmonique. Plus l'énergie est élevée, plus ce rapport est petit. Le réseau XUV, sous incidence rasante (87°) a aussi un rôle de polariseur avec un rapport $\frac{R_s}{R_p}$ égal à 1,16.

Pour les angles expérimentaux choisis, nous attendons un rapport de $\frac{R_s}{R_p}$ autour de 22 pour l'harmonique 5 qui augmente en rajoutant l'effet du réseau XUV. $\frac{R_s}{R_p}$ vaut 18 pour l'harmonique 7 et 9 pour l'harmonique 9.

En conclusion, ce polariseur imparfait réfléchit plus la composante S mais n'annule pas la composante P du champ. Les coefficients R_s et R_p devront être pris en compte lors de l'analyse de l'état de polarisation des harmoniques.

5.1.3 Contrôle de l'ellipticité du champ fondamental

Initialement, le champ laser à 400 nm est polarisé verticalement et a une polarisation S. La polarisation du champ fondamental est contrôlée par une lame quart d'onde

et demi-onde. La figure 5.1 illustre comment nous manipulons la polarisation du champ fondamental. Après avoir traversé la lame quart d'onde, tournée d'un angle β , le champ électrique est polarisé elliptiquement. Son degré d'ellipticité est défini par $\epsilon_f = \tan(\beta)$. Les axes principaux de l'ellipse sont confondus avec ceux de la lame quart d'onde (voir figure 5.1 en haut, à droite). La lame demi-onde, motorisée tourne alors le demi grand axe de l'ellipse créée, comme montré au centre de la figure 5.1. Un angle α introduit entre l'axe de polarisation verticale et l'axe neutre de la lame $\lambda/2$ tourne l'ellipse de 2α . Pour un degré d'ellipticité donné ϵ_f du champ fondamental, on étudie l'intensité transmise du signal harmonique elliptique en fonction de l'angle de rotation de l'ellipse défini par $\phi_f = 2\alpha - \beta$. Une étude en fonction du degré d'ellipticité du champ fondamental a été réalisée. Typiquement, nous avons pris comme valeur 0° , 11° , 16° , 22° ce qui correspond à des degrés d'ellipticité de 0%, 19,4%, 28,7%, 40,4%.

Avant les mesures de polarimétrie harmonique, il est nécessaire de calibrer chacune des lames. Nous recherchons les axes neutres de la lame demi-onde en la tournant pour minimiser le niveau de signal harmonique sur le détecteur. La valeur de l'angle lue sur la monture de rotation correspond à l'un de leurs axes neutres. Pour la lame quart d'onde, on diminue le signal harmonique d'un facteur deux ou trois en la tournant, (le signal varie alors fortement avec l'ellipticité laser) puis on cherche alors l'autre angle de la lame donnant le même niveau de signal, de l'autre côté du maximum. La moyenne des deux valeurs d'angles donne alors la position d'un de ces axes neutres.

5.1.4 Détermination expérimentale de l'état de polarisation du rayonnement harmonique.

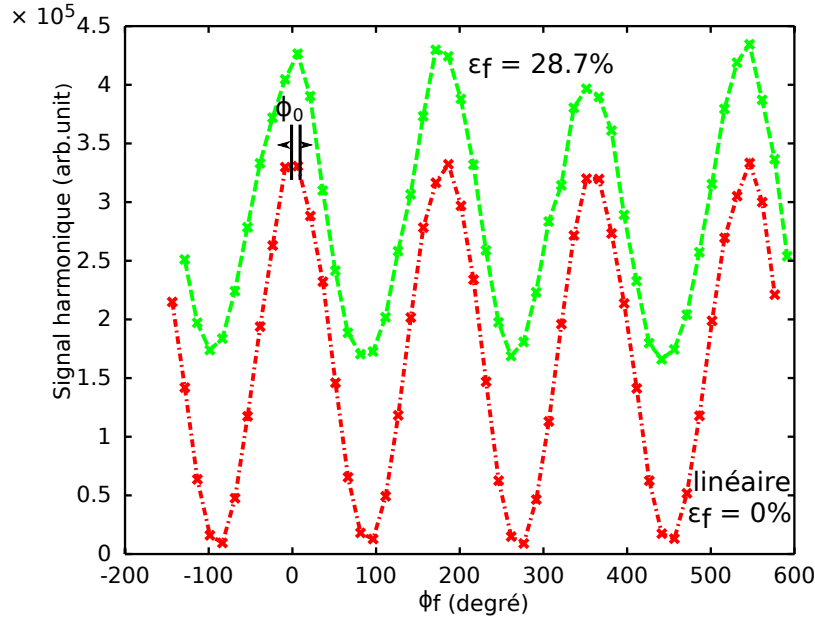


FIGURE 5.4 – Loi de Malus du signal harmonique généré dans l'argon avec le jet de $300\ \mu\text{m}$ en polarisation linéaire (courbe rouge) et elliptique à 28,7% (courbe verte) pour l'harmonique 5. ϕ_0 représente l'angle de rotation de l'ellipse harmonique.

La figure 5.4 représente le signal harmonique généré à 400 nm dans l'argon détecté en fonction de l'angle de rotation du champ fondamental, ϕ_f pour une polarisation du champ laser fondamental linéaire $\epsilon_f = 0\%$ et elliptique : $\epsilon_f = 28,7\%$. Les courbes suivent des lois oscillantes de même période : 180° mais sont déphasées de ϕ_0 . Quand la polarisation du champ fondamental est linéaire, les maxima sont à 0° et tous les multiples de 180° (courbe rouge). Toutes ces observables peuvent être décrites et expliquées théoriquement. Après le polariseur XUV, l'intensité réfléchie d'un rayonnement de degré d'ellipticité ϵ suit une loi de Malus de la forme :

$$I_t \propto \epsilon^2 + (1 - \epsilon^2)\cos^2\phi_f \quad (5.2)$$

où ϕ_f est l'angle entre l'axe de polarisation du rayonnement et l'axe de polarisation S du polariseur. Le détecteur est sensible à cette quantité.

L'expression peut se réécrire en fonction des paramètres de Stokes [Antoine 96b] comme :

$$I_q(\epsilon_f, \phi_f) = A + B\cos^2(\phi_f + \phi_0) \quad (5.3)$$

avec $A = \frac{R_s + R_p}{2}s_0 + \frac{R_s - R_p}{2}\left(\sqrt{s_1^2 + s_2^2}\right)$ et $B = -(R_s - R_p)\sqrt{s_1^2 + s_2^2}$

Les valeurs des extrema de la fonction de Malus représentent les maxima et minima d'intensité harmonique transmise égaux à :

$$I_{\max/\min} = \frac{R_s + R_p}{2}s_0 \pm \frac{R_s - R_p}{2}\sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (5.4)$$

Lorsque la polarisation du champ fondamental est linéaire, les paramètres de Stokes (s_0, s_1, s_2, s_3) sont égaux à $(1, \pm 1, 0, 0)$. Nous caractérisons alors les réflectivités en intensité du polariseur. I_{\max} est égal à R_s et I_{\min} donne la valeur de R_p . Le contraste mesuré $\frac{R_s}{R_p}$ varie entre 5 et 20 pour l'harmonique 9 à 5. Ces valeurs expérimentales sont en assez bon accord avec les coefficients de réflectivité calculés avec le logiciel refractiveindex. Pour une ellipticité ϵ_f du fondamental, l'angle de polarisation ϕ_0 des harmoniques est déterminé par le déphasage des deux courbes de Malus, l'une prise à un ϵ_f donné et l'autre à $\epsilon_f = 0$. Enfin, on peut déterminer le degré d'ellipticité maximal d'une harmonique par :

$$\epsilon_{\max} = \sqrt{\frac{R_s I_{\min} - R_p I_{\max}}{R_s I_{\max} - R_p I_{\min}}} = \sqrt{\frac{s_0 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2}}{s_0 + \sqrt{s_1^2 + s_2^2}}} \quad (5.5)$$

Cette expression prend en compte l'extinction réelle du polariseur XUV. En revanche, elle suppose que le rayonnement harmonique est totalement polarisé, il s'agit d'une valeur haute.

La méthode d'analyse utilisée consiste à effectuer une transformée de Fourier rapide (FFT) de l'intensité intégrée spatialement et spectralement pour chaque harmonique. On obtient alors trois pics. L'un est la composante continue, son amplitude est reliée au niveau moyen de signal harmonique. Les deux autres pics représentent la composante oscillante à $2\phi_0$ (fréquence positive) et $-2\phi_0$ (fréquence négative). La phase de cette composante oscillante donne le double de l'angle de rotation : $2\phi_0$ de l'ellipse harmonique. La transformée de Fourier ne donne qu'une phase relative. Pour déterminer l'angle de rotation ϕ_0 par rapport à un seul et même axe de référence (celui de la polarisation linéaire incidente) on retranche à cette valeur l'angle de rotation induite par la lame quart d'onde.

L'amplitude de la composante oscillante est liée aux maxima de la loi de Malus par :

$$I_{\max/\min} = \text{abs}(\mathcal{F}(\text{comp.continue})) \pm 2\text{abs}(\mathcal{F}(\text{comp.oscillante})) \quad (5.6)$$

Cette expression permet de déterminer ϵ_{\max} .

On a tracé, en figure 5.5, le résultat de cette analyse, en fonction de ϵ_f pour deux gaz générateurs SF₆ en figure 5.5 a) et l'argon en figure 5.5 b).

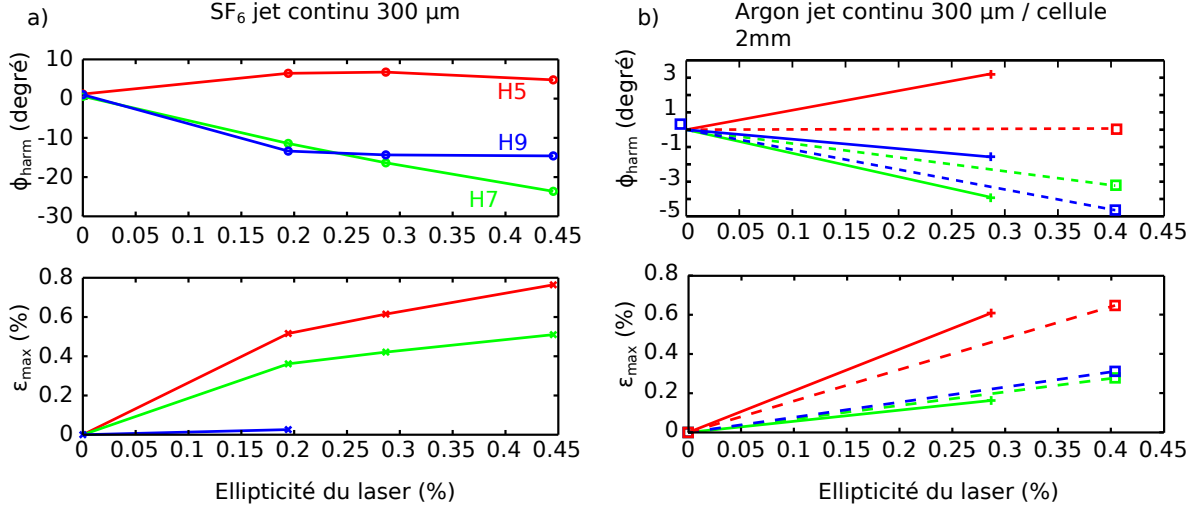


FIGURE 5.5 – Angle et degré d'ellipticité maximal des harmoniques pour différents gaz : a) SF₆ avec un jet de 300 μm et b) argon. Les harmoniques sont générées avec deux sources différentes un jet de 300 μm (—) et une cellule de 3 mm (---) .

Rappelons que les potentiels d'ionisation de ces deux gaz sont très proches : 15,7 eV pour SF₆ et 15,76 eV pour l'argon. Pour 30% d'ellipticité laser UV, la génération d'harmoniques dans SF₆ est fortement elliptique. L'ellipticité de la cinquième harmonique atteint environ 60% dans SF₆. L'angle de rotation de l'ellipse harmonique est autour de 10° pour la H5 et au delà de 20° pour H7-H9 avec des signes opposés entre H5 et H7-H9. Notons que nous n'avons pas représenté l'ellipticité de l'harmonique 9 générée dans SF₆. Le faible niveau de signal obtenu ne permet pas d'extraire des valeurs correctes d'ellipticité par Transformée de Fourier rapide. Nous analyserons seulement les deux autres harmoniques H5 et H7.

La génération dans l'argon est plus efficace que dans SF₆. L'ellipticité des harmoniques générées dans l'argon est du même ordre de grandeur que SF₆, de l'ordre de 60% pour l'harmonique 5. L'angle de rotation ϕ_0 de l'ellipse est en revanche plus faible, seulement de quelques degrés. Nous avons comparé l'état de polarisation harmonique généré dans l'argon par deux types de jets : un jet continu de 300 μm (pointillés) et une cellule de 3 mm illustrés par des traits pleins. Les valeurs obtenues sont similaires. Les effets macroscopiques de génération ne semblent pas influencer de façon drastique le degré d'ellipticité harmonique et la rotation de l'angle de l'ellipse généré. En revanche, nous avons noté un facteur 3 au niveau du signal de l'ensemble du spectre. La cellule de 3 mm favorise l'émission harmonique, un plus grand nombre de photons sont produits. Les conditions de génération sont donc plus favorables avec la cellule. Par la suite, nous avons choisi une cellule de 3 mm pour générer la source ionisante lors de l'étude du dichroïsme circulaire.

	Ordre harmonique	Paramètres de Stokes normalisés			ellipticité (%)
		S_1/S_0	S_2/S_0	S_3/S_0	
SF₆	H5	0.44	0.11	0.89	61
SF₆	H7	0.56	-0.41	0.72	42
Argon	H5	0.46	0.05	0.61	61
Argon	H7	0.94	-0.12	0.45	16

FIGURE 5.6 – Paramètres de Stokes déterminés expérimentalement avec 28,7% d'ellipticité du champ fondamental pour différentes harmoniques et différents gaz : SF₆ et argon.

De plus, à partir des équations 5.1, 5.4, 5.5, on peut retrouver les paramètres de Stokes s_0 , s_1 , s_2 , quantités caractéristiques de l'état de polarisation des harmoniques.

$$\begin{aligned}
 s_0 &= \frac{(I_{min} + I_{max})}{(R_s + R_p)} \\
 s_1 &= \frac{(I_{max} - I_{min}) / (R_s - R_p)}{\sqrt{1 + \tan(2\phi_0 \pi / 180)^2}} \\
 s_2 &= s_1 \tan(2\phi_0 \pi / 180)
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

Les paramètres de Stokes sont au nombre de cinq pour une lumière partiellement polarisée. Comme mentionné précédemment, il nous manque deux quantités s_3 le degré d'ellipticité et s_0^{np} , la quantité de lumière non polarisée (voir appendice A). Les paramètres de Stokes sont décrits de telle sorte que la somme des carrés des paramètres doit être égale au carré de s_0 , l'intensité totale. En supposant que la quantité s_0^{np} soit faible, on estime alors que $s_3 \approx \sqrt{s_0^2 - s_1^2 - s_2^2}$, c'est l'approximation que nous ferons le long de cette étude. Le tableau en 5.6 regroupe les paramètres de Stokes extraits de nos mesures dans l'argon et SF₆. Les harmoniques 5 et 7 générées dans SF₆ ont un s_3 élevé. Ces deux dernières, fortement elliptiques contribueront majoritairement aux spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire obtenus par ionisation des molécules chirales.

Dans l'argon, seule l'harmonique 5 a un s_3 élevé. Ce comportement singulier de l'harmonique 5 générée dans l'argon nous a amené à étudier davantage les caractéristiques de cette harmonique. Au départ, nous pensions que l'argon servirait de gaz de référence et que le degré d'ellipticité des harmoniques était faible. Finalement, nous avons en notre possession deux sources ionisantes exploitables pour l'étude du dichroïsme circulaire. Il est probable que la forte ellipticité de l'harmonique 5 dans l'argon soit due à des effets de seuil car cette harmonique a une énergie proche et en dessous du potentiel d'ionisation.

5.1.5 Étude du rayonnement de l'harmonique 5 généré dans l'argon

Nous avons alors étudié l'ellipticité ϵ_{max} et l'angle de rotation ϕ_0 de l'ellipse de l'harmonique 5 en fonction de la longueur d'onde du 400 nm au voisinage du seuil d'ionisation. Remarquons que l'harmonique 5 à 393,8 nm a la même énergie que le potentiel d'ionisation de l'argon. Dans notre expérience, nous faisons varier la longueur d'onde de 399 nm à 407,5 nm, l'harmonique 5 générée est alors toujours en dessous du seuil d'ionisation.

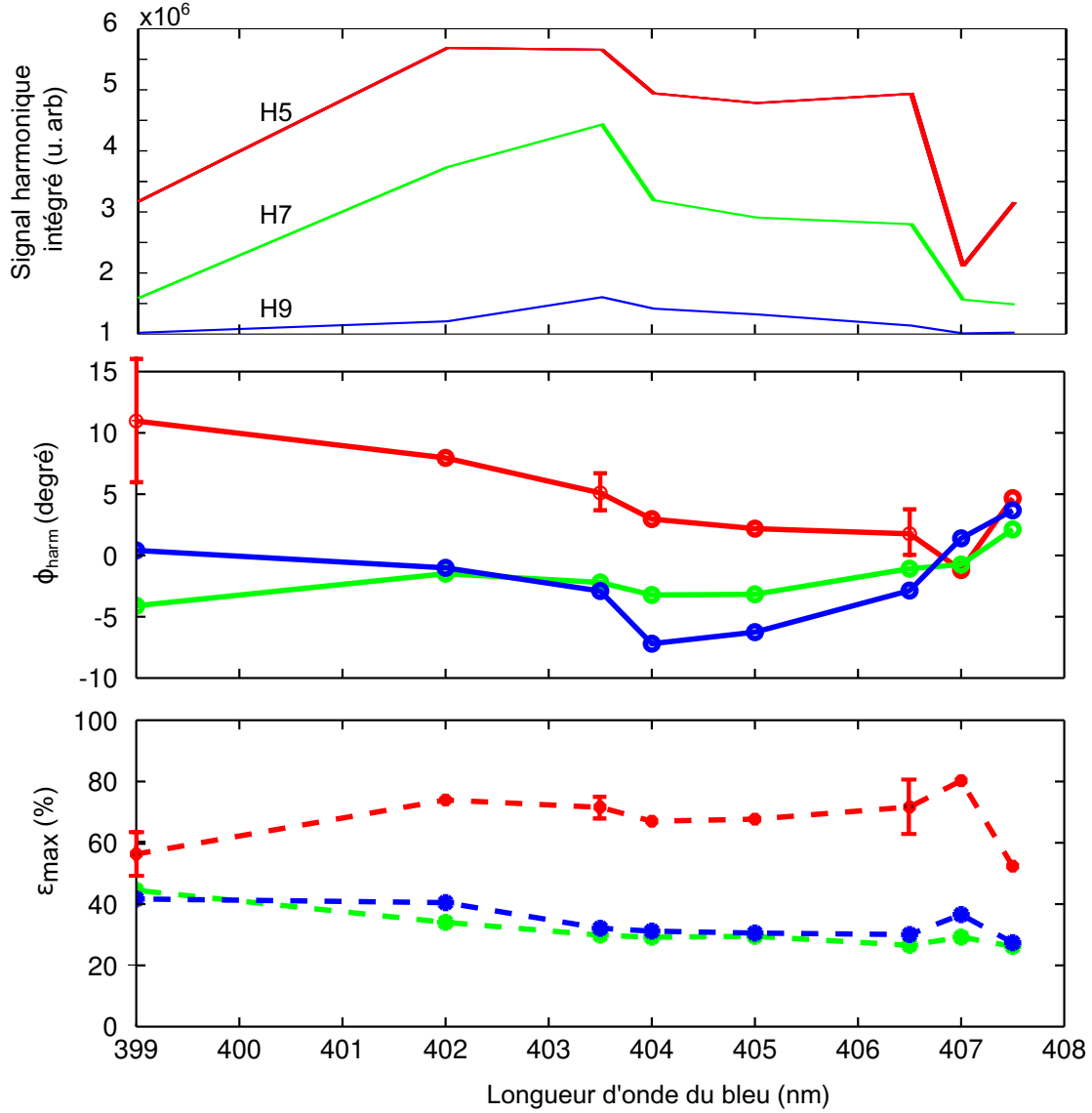


FIGURE 5.7 – Étude de l'ellipticité et de l'angle de rotation des harmoniques générées dans l'argon en fonction de la longueur d'onde du 400 nm.

On distingue trois régions, vues en figure 5.7 :

- de 399 nm à 402 nm : les angles ϕ_0 de rotation sont grands pour les harmoniques 5 et 7 (visible encore plus pour H5) et l'ellipticité croît avec la longueur d'onde pour

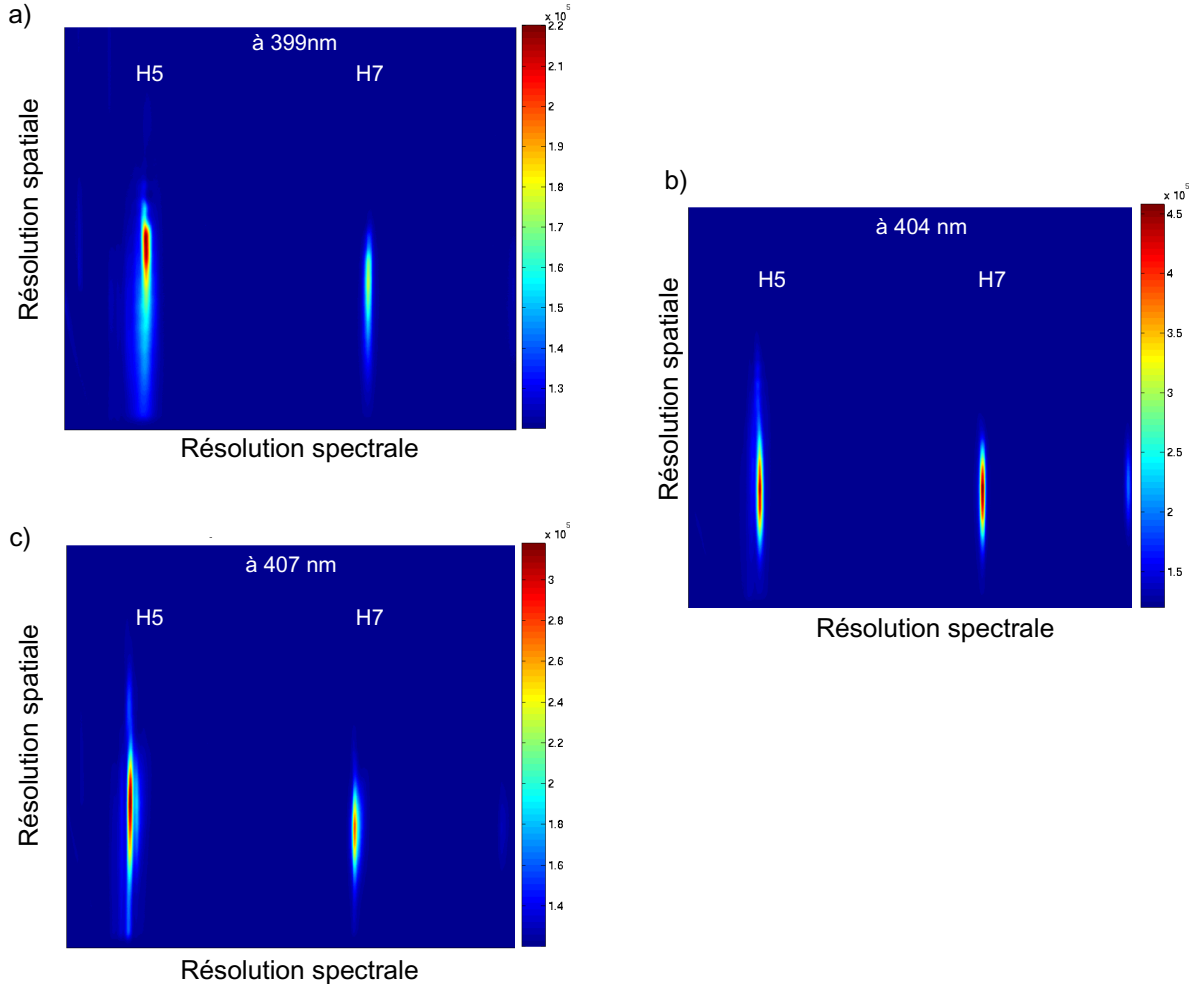


FIGURE 5.8 – a) Spectre expérimental généré dans l’argon avec 40% d’ellipticité laser. a) à 399 nm, b) à 404 nm, c) à 407 nm.

l’harmonique 5.

- un plateau de 402 nm à 406 nm : l’ellipticité varie peu. L’angle de rotation décroît pour l’harmonique 5.
- de 406 à 407,5 nm : l’angle ϕ_0 change de signe pour toutes les harmoniques. À 407 nm, on distingue un maximum de ϵ_{max} pour toutes les harmoniques. Proche du potentiel d’ionisation, il semble que l’harmonique 5 soit fortement elliptique (presque 80%).

Les signaux sont de qualité assez correcte pour les harmoniques 5 et 7. Cependant, nous pouvons voir que les variations de l’angle de polarisation pour l’harmonique 7 sont du même ordre de grandeur que celle de l’harmonique 5. Or, l’harmonique 7 est moins elliptique que l’harmonique 5. Nous pensons que les lames d’onde utilisées ne sont pas très large bande et peuvent donc altérer les résultats lorsqu’on change la longueur d’onde centrale du laser de plus de 8 nm.

Au cours de ces expériences, nous avons observé des structures spectrales particulières pour l’harmonique 5 dépendant de la longueur d’onde du laser. Les spectres harmoniques sont montrés en figure 5.8 pour trois longueurs d’onde différentes : a) à 399 nm, des struc-

tures spectrales sont visibles. b) à 404 nm, l'harmonique 5 a un profil spectral similaire à l'harmonique 7. et c) à 407 nm, des structures spectrales réapparaissent.

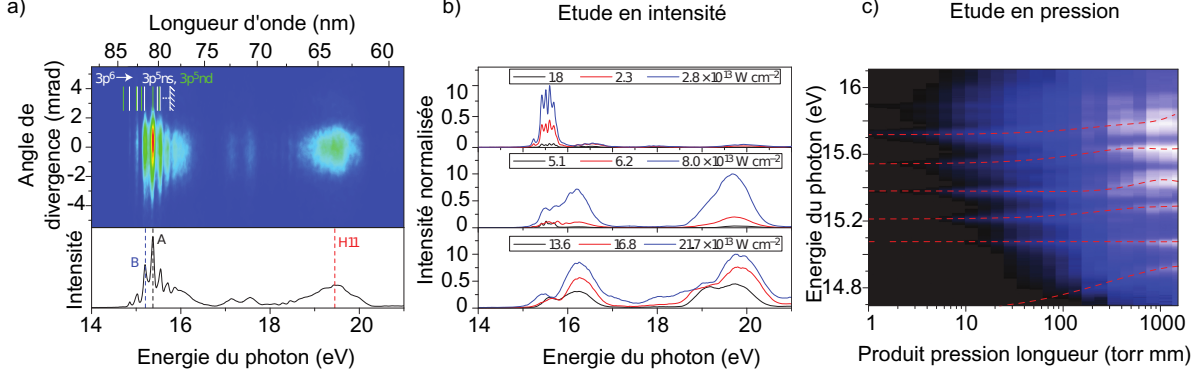


FIGURE 5.9 – a) Étude de [M. Chini 14]. La génération d'harmoniques est produite à partir d'impulsions à 730 nm et de durée à mi-hauteur 5 fs. Spectre harmonique de l'harmonique 9 et 11 résolu spectralement. b) Étude en fonction de l'intensité laser de $1,8 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe du haut) à $21,7 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ (courbe du bas) : les structures spectrales disparaissent lorsque l'intensité augmente c) Étude en fonction de la pression : les structures se déplacent vers les grandes énergies lorsque la pression augmente. Figure extraite de [M. Chini 14].

Récemment, des structures spectrales, apparaissant sous forme de raies, ont été observées par [M. Chini 14] autour d'une énergie proche de 15-16 eV (il s'agit de l'harmonique 9 dans leur expérience où la longueur d'onde du champ générateur est 730 nm). Ces structures sont montrées en figure 5.9. Cela correspond à l'harmonique 5 dans notre expérience. Les auteurs attribuent ces raies à différents états électroniques de Rydberg peuplés lors de la génération de cette harmonique. Chini et ses collaborateurs étudient alors leurs comportements en fonction de l'intensité laser, de la pression et de l'ellipticité du champ de génération. Les structures spectrales disparaissent lorsque l'intensité croît.

Le mécanisme de génération d'harmoniques en dessous du seuil d'ionisation a été étudié par divers types de simulations. Toutes incorporent l'effet du potentiel atomique, non négligeable lorsque l'intensité laser est plus faible. Un modèle semi-classique [Hostetter 10] a été proposé, basé sur l'extension du modèle à trois étapes incluant l'effet du potentiel atomique. Au CELIA, le modèle CTMC, qui repose sur le calcul statistique de trajectoires de Monte Carlo a été utilisé [Soifer 10]. Ces diverses études convergent vers une même interprétation. À cause de l'effet du potentiel coulombien, nous ne pouvons plus parler de trajectoires courtes. Le mécanisme, alors évoqué, est décrit comme étant multiphotonique. N photons sont absorbés et peuple soit une combinaison d'états liés ou bien des effets de résonance peuvent mener au peuplement d'un seul état bien déterminé. Il y a ensuite émission d'harmoniques d'énergies inférieures au potentiel d'ionisation. Il existe une autre famille de trajectoires : les plus longues des longues. Ce sont celles qui partent le plus loin du noyau dans la description du mécanisme de génération d'harmoniques d'ordre élevé. Elles sont alors freinées par l'action du potentiel coulombien et leurs énergies cinétiques sont négatives. Lorsque l'électron recombine sur l'atome, l'émission harmonique a alors une énergie plus faible que le potentiel d'ionisation. Ce dernier mécanisme évoqué est assez similaire à la génération d'harmoniques au dessus du seuil.

Dans l'expérience de [M. Chini 14], l'augmentation de l'intensité laser change le régime de génération de l'harmonique proche du seuil d'ionisation. À faible intensité ($1,8 - 2,3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$), le mécanisme de génération d'harmoniques en dessous du seuil domine laissant apparaître ces raies spectrales. Pour des intensités plus élevées, supérieures à $6,2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, le mécanisme de génération d'harmoniques "habituel" domine le signal, l'énergie de coupure augmente et ces structures disparaissent.

Dans les expériences de Chini et al., les conditions d'accord de phase ont été étudiées pour les harmoniques émises en dessous du seuil d'ionisation. Aucun phénomène de saturation apparaît lorsque la pression augmente. Quatre ordres de grandeur d'efficacité de génération sont gagnés entre une harmonique en dessous et au dessus du seuil. De plus, la phase de Gouy doit être compensée par la dispersion de la phase atomique pour satisfaire les conditions d'accord de phase. La phase atomique est proportionnelle à la densité atomique (donc à la pression) et inversement proportionnelle à la différence d'énergie au carré d'états résonnants et du photon laser. La génération d'harmoniques en dessous du seuil d'ionisation est alors satisfaite lorsque ces deux contributions se compensent. Lorsque la pression augmente, les raies résonnantes sont déplacées vers les grandes énergies pour assurer les conditions d'accord de phase (cf figure 5.9).

Dans nos expériences, nous avons fait varier la longueur d'onde du laser. Le signal harmonique total détecté est montré en figure 5.7 a). Le signal harmonique total est plus fort pour des longueurs d'onde centrale autour de 401 à 405 nm environ. En effet, lorsque l'on change la longueur d'onde centrale de génération, l'efficacité de génération du bleu est moindre car le cristal de BBO n'est pas taillé pour générer de telles longueurs d'onde. L'intensité de génération décroît. Notre étude en longueur d'onde/intensité peut être comparée aux résultats de [M. Chini 14]. Nous avons tracé les structures spectrales de l'harmonique

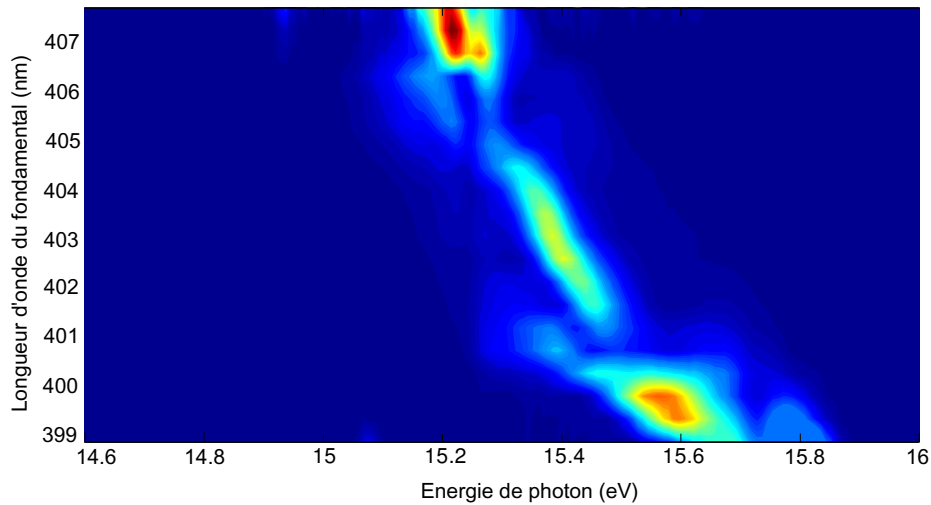


FIGURE 5.10 – Signal résolu spectralement de l'harmonique 5 généré dans l'argon en fonction de la longueur d'onde du fondamental.

5, en prenant une coupe spatiale de l'harmonique autour du centre du faisceau (cf figure 5.10). Pour des longueurs d'onde centrales de 401 à 405 nm, nous observons une seule émission étroite spectralement. Sa dépendance avec la longueur d'onde est linéaire et l'émission

harmonique est déplacé vers les faibles énergies lorsque la longueur d'onde centrale croît. Ce comportement est caractéristique du processus de génération d'harmoniques "classique", les fréquences harmoniques émises croissent quand l'intensité de génération augmente.

Pour les longueurs d'onde centrales inférieures à 401 nm ou supérieures à 405 nm, le signal harmonique total est plus faible. Des structures spectrales apparaissent, sous forme de raies, comme pour [M. Chini 14]. Pour ces régions spectrales, où l'intensité de génération est plus faible, le mécanisme dominant est multiphotonique. Dans ce régime, nous observons des raies spectrales que l'on peut attribuer aux états résonants de Rydberg peuplés. Notre étude est donc en assez bon accord avec l'étude précédente.

L'autre point à discuter est l'ellipticité du rayonnement. [M. Chini 14] ont mesuré le signal total émis en fonction de l'ellipticité du champ de génération. Ils prouvent alors que ce rayonnement est cohérent et ne peut pas être assimilé à des raies plasmas.

Nous mesurons des choses similaires. Par contre, nous allons plus loin, en affirmant que non seulement ces structures sont moins sensibles à l'ellipticité du champ mais l'harmonique générée en dessous du seuil d'ionisation présente une plus forte ellipticité que le champ de génération.

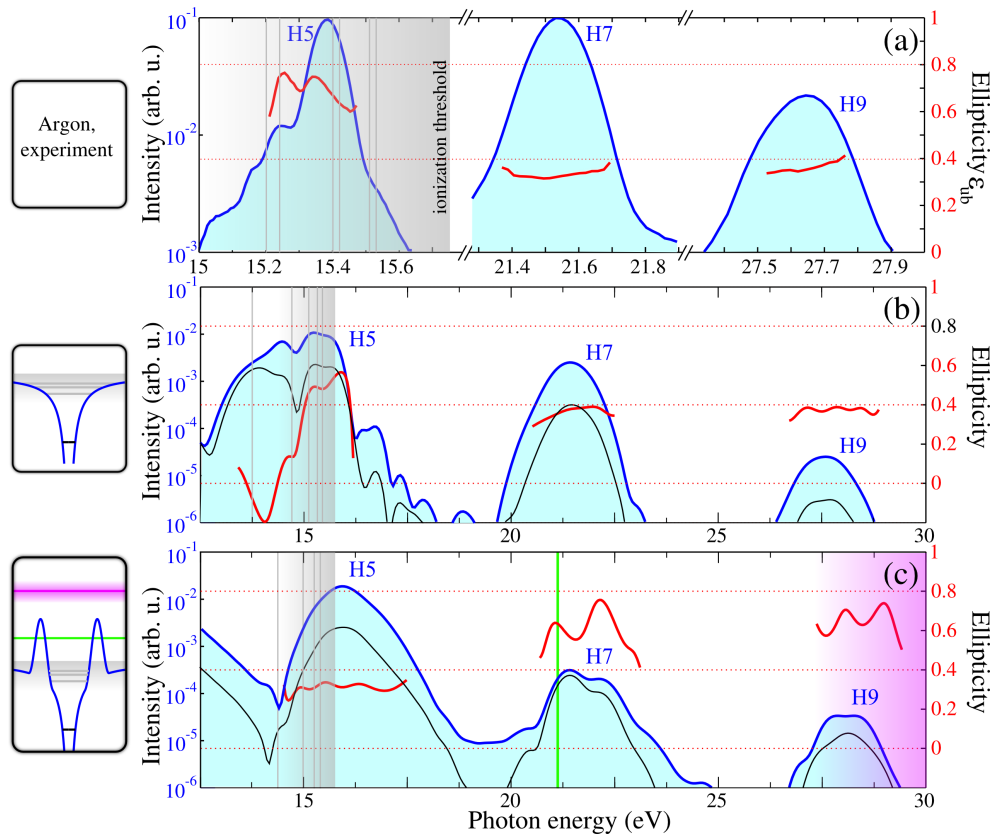


FIGURE 5.11 – Résolution spectrale de l'ellipticité des harmoniques 5, 7 et 9. a) Expérimentalement à 404 nm avec 40% d'ellipticité laser à $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. b) Résultats théoriques à 400 nm avec 40% d'ellipticité laser à $I = 1 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$. Les lignes grises indiquent les positions des résonances. La courbe noire montre la composante orthogonale de l'émission harmonique. c) Résultats théoriques avec un potentiel modifié. Il y est rajouté une résonance de forme autour de 21 eV (ligne verte) et une large résonance dans le continuum entre 27 et 36 eV.

Depuis peu, Bernard Pons a effectué une étude théorique montrant le rôle des résonances sur l'ellipticité du rayonnement harmonique. Nous avons résolu spectralement, pour l'harmonique 5, 7 et 9 de l'argon, l'ellipticité du rayonnement. L'ellipticité est modulée seulement sur la largeur spectrale de l'harmonique 5, en dessous du seuil d'ionisation (cf figure 5.11). Les phénomènes de résonance modulent l'ellipticité sur la largeur spectrale de l'harmonique (vu sur les résultats théoriques et expérimentaux).

Cette découverte est vraiment intéressante, d'autant plus que pour l'argon, l'harmonique elliptique est générée en dessous du seuil. Comme il n'y a pas de phénomène de saturation, nous avons vu dans nos expériences que nous pouvons augmenter la pression pour augmenter le flux de photons.

5.1.6 Sources XUV femtosecondes de polarisation circulaire exploitables pour des mesures de dichroïsme circulaire

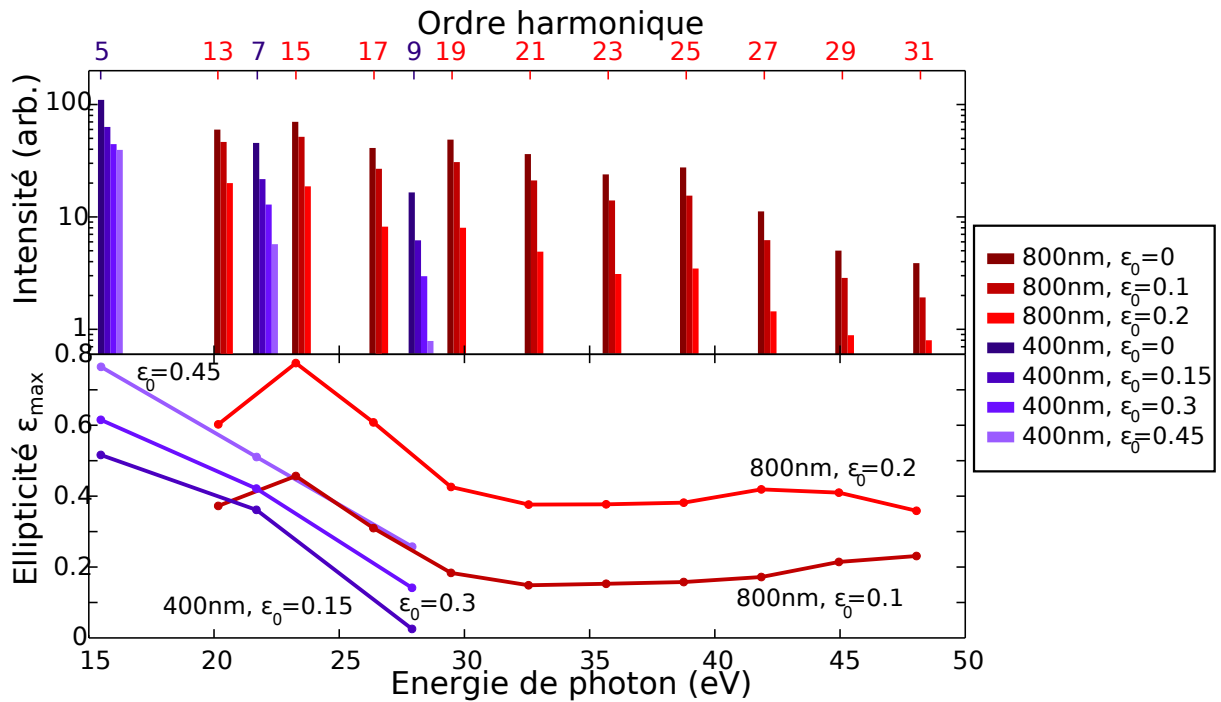


FIGURE 5.12 – Polarisation des harmoniques générées dans SF_6 pour diverses longueurs d'onde du champ fondamental : 400 et 800 nm.

La figure 5.12 regroupe nos différents résultats de polarimétrie obtenus pour des spectres harmoniques générés dans SF_6 à diverses longueurs d'onde et pour différentes ellipticités du champ fondamental. Ci-dessous, nous détaillons les caractéristiques de ces sources.

La largeur spectrale des harmoniques 13 à 17 est d'environ 150 meV de largeur à mi-hauteur.

Le caractère ultracourt de l'émission des harmoniques a été vérifié lors des mesure de spectroscopie harmoniques (cf chapitre 4). Des dynamiques vibrationnelles de SF_6 initiées

par une seconde impulsion pompe, de période 43 fs ont pu être résolues indiquant que l'émission harmonique est plus courte que cette période. Pourtant, il reste une incertitude. Il se pourrait que les modulations temporelles du signal harmonique que nous avons observé soit la somme d'une composante continue, provenant du processus de résonance et d'une seconde composante oscillante (issu de la sensibilité des harmoniques à la géométrie de la molécule). Si c'est le cas, certaines composantes spectrales de l'émission harmonique peuvent être de durée plus longue. Cela doit donc se voir sur la largeur spectrale d'une harmonique.

Comme ces deux phénomènes n'ont pas les mêmes profil temporels, la largeur spectrale de l'émission harmonique devraient être affectée (elle devrait être plus étroite pour la composante continue). Nous avons alors vérifié que l'ensemble du spectre de chaque harmonique est modulé en fonction du délai pompe-sonde et conclu que nous avons bien à notre disposition une source de durée femtoseconde.

De nombreuses applications spectroscopiques nécessitent de mesurer la réponse d'un système moléculaire soumis à une excitation à une énergie de photon donnée. L'accordabilité en longueur d'onde de notre source XUV fs est faisable en changeant la longueur d'onde du champ laser générateur, ce qui offre divers peignes de fréquence. Cependant, la génération d'un spectre d'harmoniques dense avec environ 3 eV d'intervalle (HHG à 800 nm) peut être problématique quand on travaille avec des systèmes moléculaires de spectroscopie riche. Nous pouvons nous affranchir de cette contrainte en augmentant l'espace énergétique entre deux harmoniques consécutives c'est-à-dire en travaillant avec des impulsions de plus courte longueur d'onde. Les résultats obtenus sont résumés en figure 5.12. À 400 nm, les harmoniques sont séparées de 6,2 eV. Le déclin de l'efficacité harmonique avec l'ellipticité laser est moins important, en particulier pour l'harmonique 5 permettant de travailler à plus forte ellipticité laser. L'ellipticité maximale atteinte est de 80% d'ellipticité pour l'harmonique 5 (15,5 eV) et 50% pour l'harmonique 7 (21,7 eV) avec 45% d'ellipticité laser.

L'utilisation de courtes longueurs d'onde a aussi l'avantage d'augmenter l'efficacité de génération. À l'aide d'une photodiode calibrée, nous avons mesuré que la source produit 2×10^6 photons par impulsion pour l'harmonique 5 avec 30% d'ellipticité laser, soit 2×10^9 photons par seconde. C'est plus faible que les 10^{12} photons/s sur des lignes de faisceaux synchrotrons quasi-continues comme la ligne DESIRS du synchrotron Soleil mais des expériences pompe-sonde en phase gazeuse restent réalisables. Le flux de photon pourrait être amélioré en augmentant l'énergie par impulsion laser et la distance focale sans changer significativement l'état de polarisation des harmoniques. De plus, l'utilisation de l'argon comme milieu générateur permettrait aussi de produire des sources plus intenses, notamment grâce à l'absence de saturation avec la pression (nous avons mesuré 7×10^6 photons par impulsion pour l'harmonique 5 générée dans l'argon avec 30% d'ellipticité laser). Nous disposons ainsi d'une source XUV, femtoseconde et de polarisation quasi-circulaire, de faible coût, facile à implémenter, de bonne efficacité de génération et ouvrant le champ à des études résolues en temps de mécanismes réactionnels femtoseconde à attoseconde. Pour s'assurer et valider les propriétés de ces nouvelles sources harmoniques femtosecondes et de polarisations quasi-circulaires, comme test, nous réalisons des expériences de dichroïsme circulaire sur un système chiral ultérieurement étudié sur système synchrotron : la fenchone.

5.2 Application de la source fs-VUV elliptique : Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons (DCP)

Un système est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir. Dans la nature, il existe beaucoup de représentations de ce phénomène comme, par exemple, les deux mains d'un individu. Lorsqu'il s'agit de molécules, ces deux représentations sont appelées énantiomères gauche et droit.

Les molécules chirales ont les mêmes propriétés physico-chimiques sauf si elles interagissent avec un autre système chiral ou sont en présence d'un rayonnement polarisé circulairement. Ces propriétés de dichroïsme circulaire sont généralement étudiées par des techniques conventionnelles de mesure de spectres d'absorption. Depuis quelques années, une nouvelle manifestation du dichroïsme circulaire émerge : le dichroïsme circulaire dans les distributions angulaires de spectres de photoélectrons (DCP pour PhotoElectron Circular Dichroism en anglais) [Janssen 14]. Ces spectres sont enregistrés après ionisation d'un énantiomère pur en phase gaz par une lumière polarisée circulairement.

En général, la photoionisation de molécules aléatoirement orientées produit une distribution angulaire d'électrons symétrique par rapport au plan de polarisation de la lumière. Dans les molécules chirales, cette symétrie peut être brisée en utilisant un rayonnement circulaire. L'effet de chiralité des molécules se manifeste par une asymétrie avant-arrière par rapport à l'axe de propagation du rayonnement. Cet effet s'inverse lorsque l'on change le sens de polarisation circulaire ou encore l'énantiomère. Pour illustrer ces propos, nous avons schématisé le mécanisme de photoionisation d'une seule molécule chirale par un champ polarisé circulairement en figure 5.13. En réalité, le milieu est composé d'un grand nombre de molécules, orientées aléatoirement. En changeant le sens de polarisation circulaire, de gauche à droite, la direction d'éjection de l'électron n'est pas la même : l'électron éjecté part avec la même énergie cinétique mais soit vers l'avant ou soit vers l'arrière de la direction de propagation du laser, indépendamment de l'orientation de la molécule (illustré en figure 5.13 en a) et b)). Le même effet se produit en gardant la même polarisation mais en changeant d'énantiomère.

Expérimentalement, pour détecter la distribution spatiale des électrons éjectés, un spectromètre imageur de vecteurs vitesse est utilisé (il sera décrit dans une prochaine section de ce chapitre). Les spectres de photoélectrons obtenus correspondent à la projection de cette distribution dans un plan. Des schémas illustratifs montrent ce que l'on détecte lorsque la molécule est ionisée en polarisation circulaire gauche ou droite (fig. 5.13 a) et b)). Nous accédons à la projection du vecteur vitesse de l'électron et à l'angle θ , qui correspond à la direction d'éjection de l'électron par rapport à l'axe de propagation du rayonnement. En revanche, le détecteur n'est pas sensible à l'angle ϕ . Les signaux des électrons, issus de l'ionisation en polarisation circulaire gauche ou droite, sont symétriques par rapport à l'axe vertical du détecteur (l'axe du flux moléculaire). Ils ont la même énergie mais des angles d'éjection différents. Une image type est montrée en figure 5.14 correspondant à la photoionisation de molécules chirales non orientées. Le spectre de photoélectrons brut enregistré pour une polarisation donnée et un énantiomère donné est montré en A a). En général, ces différences observées sont difficiles à voir dans les spectres de photoélectrons bruts.

Pour mettre en évidence ce phénomène de chiralité, l'analyse consiste à prendre la

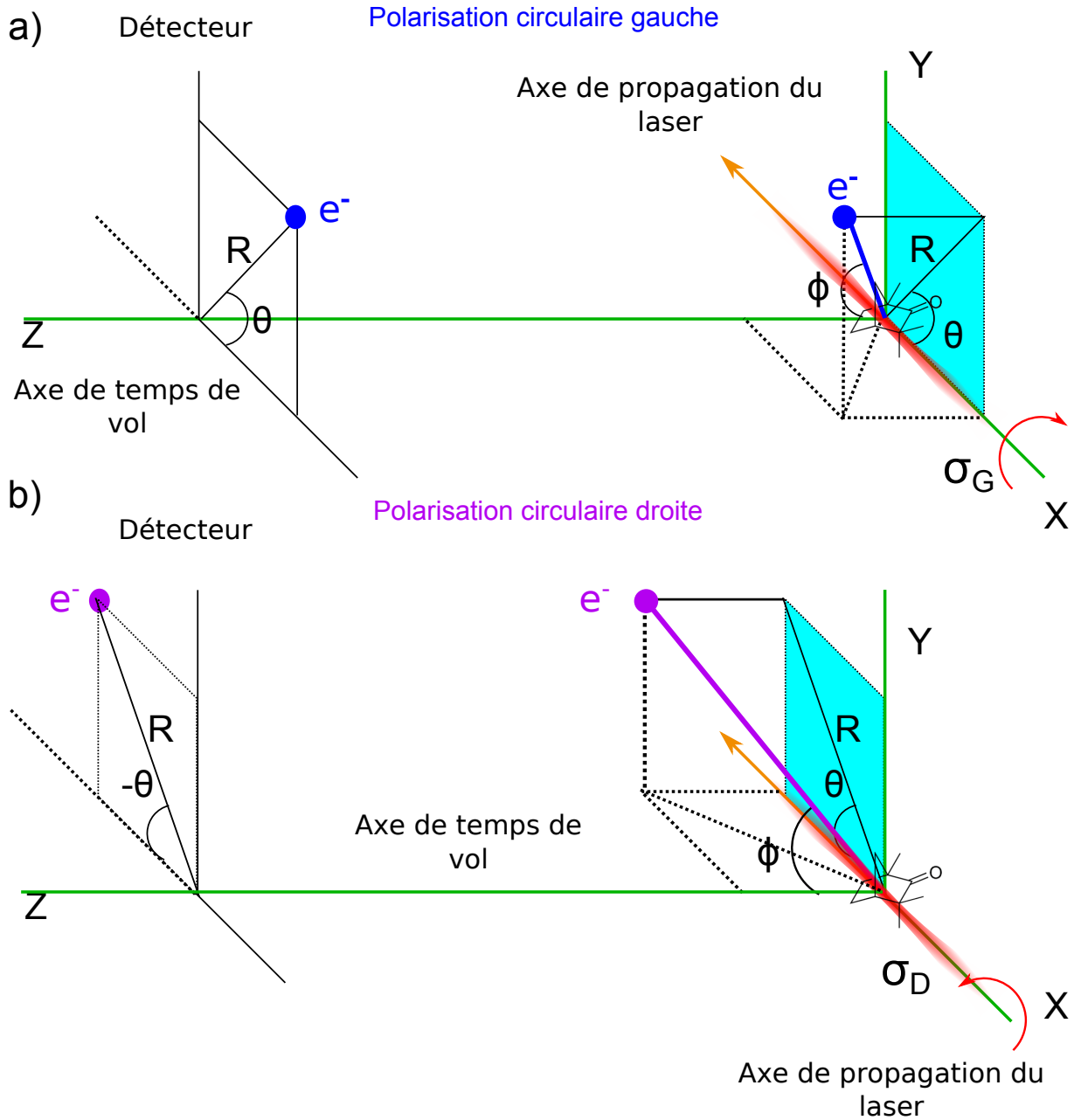


FIGURE 5.13 – a) Photoionisation d'un énantiomère donné par un rayonnement polarisé circulaire gauche ou b) droite. L'énergie de l'électron est la même dans les deux cas. Seul change le sens de la polarisation. Nous observons qu'en a), l'électron est repéré par (R, θ, ϕ) et est éjecté vers l'arrière de la direction de propagation du rayonnement et en b), il est éjecté vers l'avant de la direction de propagation du rayonnement, positionné à $(R, -\theta, \phi)$. L'ionisation de la molécule par un rayonnement polarisé circulaire gauche ou droit change la direction d'éjection de l'électron. Expérimentalement, le détecteur n'est sensible qu'à deux dimensions R , égale au module de l'impulsion au carrée et θ , l'angle d'éjection de l'électron pris par rapport à l'axe de propagation du laser.

différence des spectres enregistrés pour un énantiomère donné en polarisation gauche et droite divisée par leur demi-somme. La différence obtenue peut atteindre une dizaine de pourcents. Les spectres bruts analysés sont montrés en figure 5.14 A b) et A c). Des algorithmes de reconstruction permettent de reconstruire les distributions angulaires de photoélectrons tridimensionnelles, où l'asymétrie avant-arrière des distributions est plus visible (montrés en figure 5.14 B a) et b) pour les deux énantiomères).

Si cette technique suscite aujourd'hui un vif intérêt, c'est en raison de sa sensibilité exceptionnelle. Il s'agit d'un effet purement dipolaire électrique, contrairement à beaucoup d'autres effets de dichroïsme reposant sur des effets perturbatifs de type quadrupolaire électrique ou dipolaire magnétique. Les mesures de DCP sont aussi plus sensibles de deux à trois ordres de grandeurs par rapport aux techniques d'absorption conventionnelles (jusqu'à 15%, [Lux 12]). Enfin, elles ont révélé une forte sensibilité structurelles aux orbitales [Lux 12] et aux excitations vibrationnelles [Garcia 13]. Depuis quelques années, le nombre d'expériences basées sur ce nouveau type de dichroïsme circulaire a donc crû. Elles offrent de nombreuses possibilités notamment pour des études résolues en temps.

Les divers types d'études de DCP aujourd'hui exploités dépendent des sources ionisantes disponibles :

- Les sources synchrotrons ont permis des études de dichroïsme circulaire XUV. Dans ce cas, le processus d'ionisation est dicté par l'absorption d'un photon, seulement sensible aux états initial et final. Ces études ont montré notamment la sensibilité structurelle du DCP aux orbitales dans le camphre et la fenchone [Powis 00], aux excitations vibrationnelles du méthylxirane [Garcia 13].
- D'autres études traitent le DCP multiphotonique femtoseconde à l'aide d'impulsions laser. L'absorption multiphotonique femtoseconde est alors sensible à tous les états intermédiaires peuplés et peuvent révéler des phénomènes de résonances propres à la molécule étudiée. Ces mesures sont sensibles aux multiples états impliqués lors du processus d'ionisation. Des mesures ont été réalisées sur le camphre et la fenchone [Lux 12]. Des études pompe-sonde sont alors envisageables.
- Précédemment, nous avons montré que nous disposions de sources XUV femtoseconde et de polarisation elliptique. Or, les mesures de polarimétrie XUV ne nous permettent pas d'affirmer de manière certaine que la source est elliptique. Il se pourrait que le rayonnement harmonique soit dépolarisé. Pour valider l'existence d'harmoniques elliptiques, nous avons réalisé une expérience basée sur des mesures de dichroïsme circulaire de photoélectrons. La mesure du dichroïsme circulaire de photoélectrons est très sensible au degré d'ellipticité du rayonnement incident (proportionnel à s_3). Si notre source harmonique présente un degré d'ellipticité moindre qu'attendu, la manifestation du DCP sera très faible, voir quasi-nulle. La faisabilité de cette étude nous permettrait alors de développer des expériences de dichroïsme circulaire XUV femtosecondes.

Cette partie sera consacrée à l'étude du dichroïsme circulaire de photoélectrons de la fenchone avec le rayonnement harmonique. Ces mesures confirmeront que le rayonnement harmonique est polarisé elliptiquement. Pour référence, nous comparerons nos résultats avec des études réalisées par rayonnement synchrotron purement circulaire. Afin d'extraire le paramètre d'asymétrie de ces molécules, l'analyse habituellement effectuée pour des rayonnements circulaires doit être reconsidérée. Nous détaillerons le nouveau formalisme adéquat lors d'études de dichroïsme de photoélectrons en polarisation elliptique. Les me-

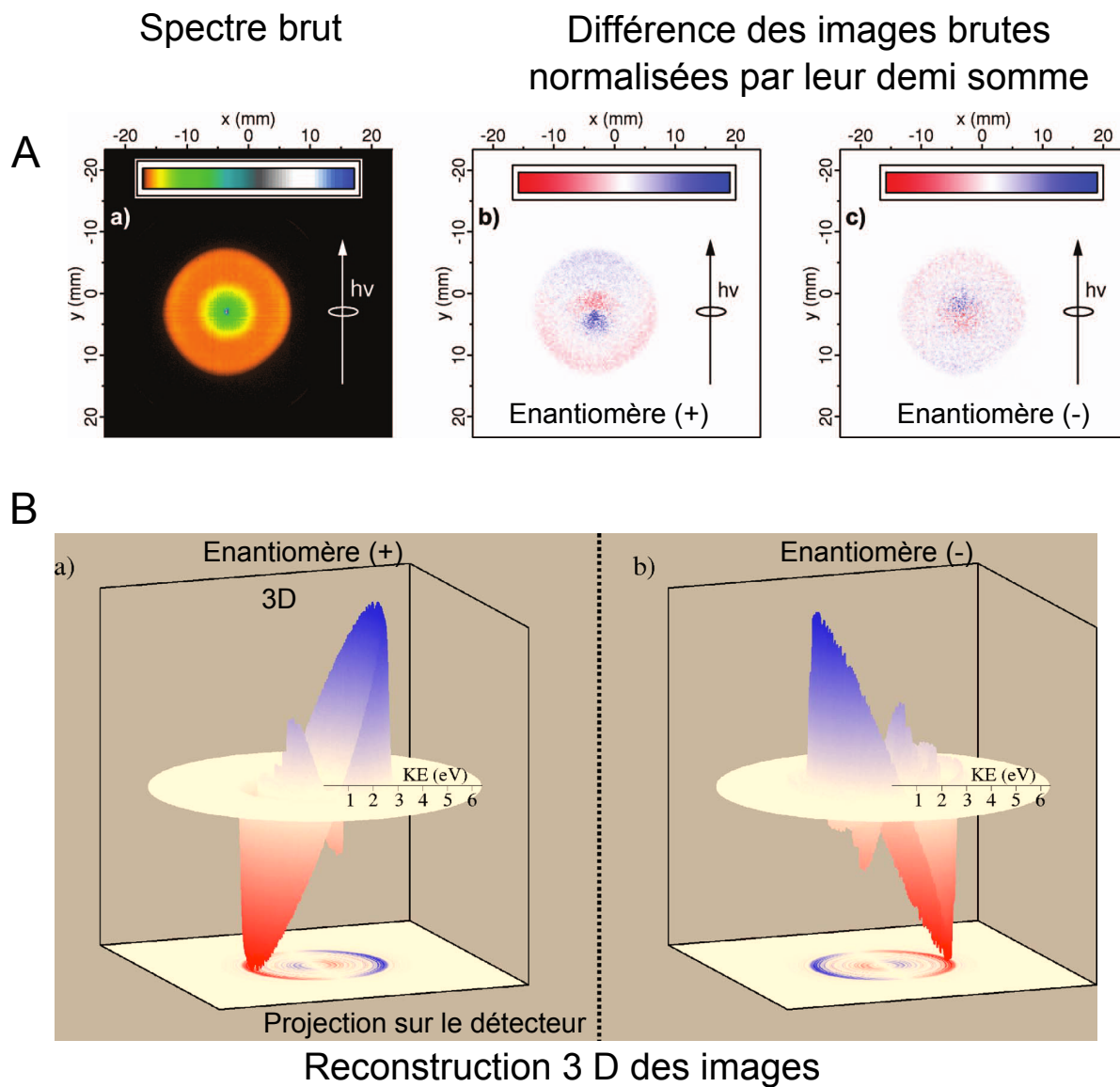


FIGURE 5.14 – A) a) Spectre de photoélectrons enregistré pour l'énantiomère (+) du camphre. A) b) Différence des images brutes gauche et droite normalisée par leur demi-somme. B) Reconstruction des distributions angulaires de photoélectrons initiales (3D) et projection sur le plan du détecteur.a) pour l'énantiomère (+) et b) pour l'énantiomère (-). Figure extraite de [Nahon 06]

sures présentées dans ce chapitre constituent la première étude de DCP jamais réalisée avec une source harmonique. Cette découverte ouvre la voie à des études de DCP femtoseconde et attoseconde.

Avant toutes ces considérations, nous expliquons dans la sous-section suivante l'origine physique du Dichroïsme Circulaire de Photoélectrons qui a motivé ces études.

5.2.1 Simulation classique des spectres de photoélectrons obtenus par ionisation à un photon

Ces simulations classiques ont été réalisées par Bernard Pons, théoricien du groupe harmoniques et applications au CELIA. Les spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire issus de l'ionisation de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) de la fenchone (-) par l'harmonique 3 du 400 nm polarisée circulaire droite ou gauche sont simulés. Nous nous servirons de ces résultats comme support pédagogique. Un grand nombre d'affirmations énoncées dans l'introduction de cette partie du chapitre peuvent être expliquées par ces simulations classiques.

L'obtention des spectres de photoélectrons par ce modèle semi-classique est expliqué par les quelques étapes décrites ci-dessous.

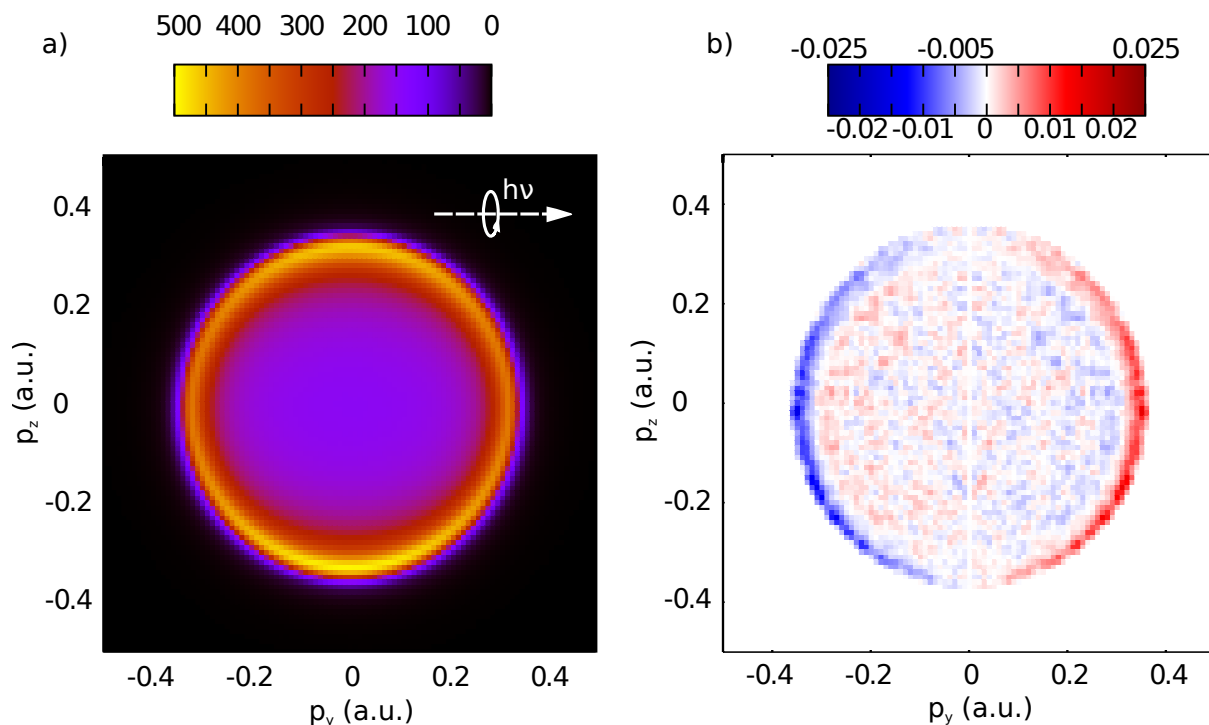


FIGURE 5.15 – a) Spectre de photoélectrons obtenu par les calculs CTMC de la fenchone (-) ionisée par l'harmonique 3 du 400nm en polarisation circulaire. b) DCP calculé

De façon à obtenir une image intuitive de la dynamique menant à la différenciation énantiomérique d'échantillons chiraux par ionisation à un photon, Bernard Pons a procédé à une modélisation classique basée sur l'approche Classical Trajectory Monte Carlo (CTMC,

[Abrines 66]). Dans la pratique, il s'est intéressé à la dynamique d'un électron d'une orbitale moléculaire donnée, dans le cadre de l'approximation à un électron actif, et nous avons considéré les noyaux gelés à leur position d'équilibre, conformément à l'approximation Franck-Condon [Lax 52].

Approche statistique CTMC

Dans l'approche CTMC, initialement développée pour reproduire les sections efficaces associées aux processus non-adiabatiques dans les collisions ion-atome [Abrines 66], le mouvement électronique est décrit par une distribution dans l'espace des phases, $\rho(r, p, t)$, dont l'évolution temporelle est régie par l'équation de Liouville (équivalent classique de l'équation de Schrödinger dépendante du temps) :

$$\frac{\partial \rho(r, p, t)}{\partial t} = -\{\rho(r, p, t), \mathcal{H}\} \quad (5.8)$$

où $\{\rho(r, p, t), \mathcal{H}\}$ est le crochet de Poisson :

$$\{\rho(r, p, t), \mathcal{H}\} = \frac{\rho(r, p, t)}{r} \frac{\mathcal{H}}{p} - \frac{\rho(r, p, t)}{\rho} \frac{\mathcal{H}}{r} \quad (5.9)$$

et \mathcal{H} est l'Hamiltonien électronique associé à la dynamique de l'électron considéré :

$$\mathcal{H} = -\frac{p^2}{2} + V(r). \quad (5.10)$$

Le potentiel $V(r)$ inclue (i) les interactions de l'électron considéré avec les (N-1) autres électrons (considérés inactifs) de la molécule, (ii) les interactions électron-noyaux et, (iii) le terme d'interaction avec le champ laser, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{t})$. La superposition de (i) et (ii) forme le potentiel moléculaire statique $V_{mol}(r)$ si bien que $V(r) = V_{mol}(r) + \mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{t})$. L'approximation inhérente à une approche de type Monte Carlo consiste à décrire la distribution $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ par un ensemble statistique de N trajectoires électroniques indépendantes (i.e. n'interagissant pas entre elles) :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)), \quad (5.11)$$

les couples $\{\mathbf{r}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}$ définissant de manière unique la $i^{\text{ème}}$ trajectoire. Insérant (5.11) dans (5.8), on obtient les équations du mouvement d'Hamilton associées à la trajectoire j :

$$\frac{\partial \mathbf{r}_j(t)}{\partial t} = \nabla_p \mathcal{H} |_{\mathbf{p}_j(t) = \mathbf{p}_j(t)} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial \mathbf{p}_j(t)}{\partial t} = -\nabla_r \mathcal{H} |_{\mathbf{p}_j(t) = \mathbf{p}_j(t)} = -\nabla_r V |_{\mathbf{p}_j(t)} \quad (5.13)$$

Partant d'une condition initiale donnée, $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t=0)$, on obtient alors facilement la densité ionisée dans l'espace des impulsions en fin d'interaction (nécessaire à l'évaluation du DCP) :

$$\rho_{ion}(\mathbf{p}, t = \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i/\epsilon_i > 0} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t = \tau)), \quad (5.14)$$

où ϵ_i est l'énergie de l'électron en fin d'interaction. Toutefois, il faut en amont de tout calcul dynamique définir le potentiel moléculaire $V_{mol}(r)$ et la condition initiale $\rho(\vec{r}, \mathbf{p}, t=0)$ qui lui est attachée.

Potentiel moléculaire et condition initiale

La géométrie d'équilibre de la molécule fenchone(-), ainsi que toutes les orbitales moléculaires, sont calculées en utilisant le programme de chimie quantique GAMESS, dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock et utilisant une base de gaussiennes 6-311G**. Dans l'approximation Hartree-Fock, le potentiel moléculaire résulte de la somme des interactions électron-noyaux, du potentiel d'Hartree $V_H(r)$ représentant l'interaction directe électron-électron, et du potentiel de Slater $V_S(r)$ représentant le terme d'échange électron-électron (inhérent à tout système quantique multiélectronique) :

$$V_{mol}(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} + V_H(\mathbf{r}) + V_S(\mathbf{r}). \quad (5.15)$$

Z_i et \mathbf{R}_i sont respectivement la charge et la position du $i^{\text{ème}}$ noyau composant la molécule. GAMESS peut fournir une évaluation du potentiel d'Hartree sur une grille cartésienne de points en trois dimensions. Par souci de simplicité, on négligera dans nos simulations classiques le terme d'échange électronique essentiellement quantique. Il n'en reste pas moins que l'évaluation de V_{mol} sur une grille cartésienne de dimension nécessairement limitée empêche une évaluation suffisamment précise des dérivées spatiales impliquées dans les équations d'Hamilton (5.13). Il en résulte une propagation instable des trajectoires électroniques. Pour pallier à ceci, on utilise alors une procédure, appelée ESP-charges (pour ElectroStatic Potential-charges [Ninham 71]), qui consiste à reproduire le potentiel V_{mol} par l'intermédiaire de N charge effectives Z_i^{eff} localisées sur les N noyaux de la molécule :

$$V_{mol}^{ESP}(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N \frac{Z_i^{eff}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|}. \quad (5.16)$$

Dans la pratique, la détermination des charges effectives se fait par une procédure de moindres carrés basée sur la reproduction par $V_{mol}^{ESP}(\vec{r})$ du vrai potentiel $V_{mol}(\vec{r})$ sur des surfaces de Van der Waals entourant la molécule.

$V_{mol}^{ESP}(\mathbf{r})$ étant déterminé, on peut construire la distribution initiale $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t = 0)$ qui lui est attachée. On choisit de définir une distribution microcanonique dans laquelle toutes les trajectoires ont initialement la même énergie $\epsilon_0 = -I_P$, où I_P est le potentiel d'ionisation de l'orbitale moléculaire considérée. La position \vec{r} de chaque trajectoire est tirée au hasard à l'intérieur des zones classiquement permises telles que $V_{mol}^{ESP}(\mathbf{r}) \leq \epsilon_0$. Connaissant \vec{r} , on en déduit alors le module de l'impulsion initiale des trajectoires sachant que $\epsilon_0 = -p^2/2 + V_{mol}^{ESP}(\mathbf{r})$. L'orientation de l'impulsion est alors tirée au hasard. Dans la pratique, $N = 10^6$ trajectoires électroniques par orientation moléculaire sont utilisées. Le nombre de trajectoires est choisi de façon que la stationnarité dans le temps des distributions spatiales et d'impulsions lors d'une propagation en champ nul soit vérifiée.

Description de la photoionisation et du DCP correspondant

La photoionisation est un processus généralement décrit quantiquement par la règle d'or de Fermi. Dans le cadre d'une description semi-classique du champ exciteur, ce processus n'apparaît que lorsque le temps est suffisamment grand pour que la condition de résonance entre l'état initial et l'état final du continu, gouvernée par l'énergie du photon, ait un sens. Toutefois, il reste impossible de définir exactement le temps d'absorption du photon. Il est alors difficile de traduire en termes classiques ce processus (d'où l'absence – à notre connaissance – de calculs entièrement classiques dédiés à la reproduction du processus de photoionisation). On a alors simulé l'absorption d'un photon, et la dynamique électronique postérieure à cet événement, selon l'approche détaillée ci-après. On considère une impulsion laser polarisée circulairement de 5 cycles dont la pulsation correspond à l'énergie du photon. L'enveloppe de cette impulsion est constante au cours du premier cycle, et décroît linéairement au cours des 4 cycles suivants. On considère dans un cadre classique que le photon est absorbé au cours du premier cycle. En fait, on oblige chaque trajectoire électronique à absorber un photon à un temps aléatoire au cours de ce premier cycle (ce qui maximise la statistique définissant la distribution ionisée (5.14) en fin d'interaction). Lors de l'absorption au temps t_{abs} , l'énergie de la trajectoire varie instantanément :

$$\epsilon_0(t_{abs}) \rightarrow \epsilon_0(t_{abs}) + \omega \quad (5.17)$$

et on suppose que le processus est tellement soudain que la coordonnée de l'électron ne change pas. Seule change alors l'impulsion de la trajectoire ; on suppose de plus que la variation d'impulsion se fait dans la direction opposée au champ électrique à l'instant d'absorption, conformément aux équations d'Hamilton. Il s'ensuit que, dans le cas où la polarisation du champ exciteur est dans le plan (x,y) :

$$p_{x,y}(t_{abs}) \rightarrow p_{x,y}(t_{abs}) - \Delta p(t_{abs}) f_{x,y}(t_{abs}) \quad (5.18)$$

où $f_{x,y}(t_{abs})$ sont les rapports $f_{x,y}(t_{abs}) = E_{x,y}(t_{abs})/E$ et Δp est la variation d'impulsion :

$$\Delta p = (p_x(t_{abs})f_x(t_{abs}) + p_y(t_{abs})f_y(t_{abs})) + \sqrt{(p_x(t_{abs})f_x(t_{abs}) + p_y(t_{abs})f_y(t_{abs}))^2 + 2\omega}. \quad (5.19)$$

Pour $t \geq t_{abs}$, la dynamique électronique est alors décrite par les équations d'Hamilton (5.13) traitant sur un même pied d'égalité le champ ionique moléculaire et le champ laser (ce dernier a une intensité de 10^{12} W/cm²). Pour une orientation moléculaire donnée (dans le référentiel du laboratoire), on calcule alors à $t = \tau$ les densités ionisées (5.14) correspondantes à une polarisation gauche et droite, respectivement. Mais sachant que les échantillons chiraux considérés dans l'expérience sont non orientés, on répète alors ces calculs pour un grand nombre d'orientations moléculaires différentes, repérées par les angles d'Euler (α, β, γ) , et on définit les densités $\rho_{ion}^{(G)}(\vec{p}, t = \tau)$ et $\rho_{ion}^{(D)}(\vec{p}, t = \tau)$ moyennées sur les orientations. Dans la pratique, on s'assure de la convergence des densités moyennées en diminuant progressivement les pas $\Delta\alpha, \Delta\beta$ et $\Delta\gamma$. La convergence est atteinte pour $\Delta\alpha = \Delta\beta = \Delta\gamma = \pi/8$ radians.

Résultats et analyse

Que se passe-t-il lors de la photoionisation d'un énantiomère par un rayonnement polarisé circulaire gauche ou droit ? Expérimentalement, que détectons-nous ?

De façon à obtenir une image directement comparable à celle obtenue dans le VMI, on définit le signal $S_{proj}(p, \theta)$ en fonction de p et de $\theta = p_x/p$, en intégrant les densités (soit le signal) selon la dimension z correspondante au temps de vol dans le VMI. $\theta = 0(\pi)$ correspondent alors respectivement à une diffusion vers l'avant (arrière).

La figure 5.15 a) présente le spectre de photoélectrons émis par la HOMO de la fenchone (-) lorsque cette dernière est irradiée par une impulsion correspondant à l'harmonique H3 de 400 nm. Ce spectre, d'apparence circulaire de par la projection décrite ci-dessus, est bien piqué autour d'une impulsion correspondant à l'énergie $-I_P + (3\omega_0)$ u.a. où $\omega_0 = 0,114$ u.a. correspond à la pulsation du champ électrique de longueur d'onde 400 nm.

Le DCP est alors défini comme :

$$S(\mathbf{p}) = 2 \frac{\rho_{ion}^{(G)}(\mathbf{p}, t = \tau) - \rho_{ion}^{(D)}(\mathbf{p}, t = \tau)}{\rho_{ion}^{(G)}(\mathbf{p}, t = \tau) + \rho_{ion}^{(D)}(\mathbf{p}, t = \tau)} \quad (5.20)$$

Le Figure 5.15 b) correspond au DCP numériquement obtenu, $S_{proj}(p, \theta) \approx S(p_x, p_y)$ dans le cas de l'absorption de H3 de 400 nm. Sa valeur atteint 2,5%. Le phénomène de DCP peut donc être analysé qualitativement, sans avoir recours aux équations quantiques dont l'interprétation intuitive est plutôt difficile. De fait, divers calculs complémentaires (que nous ne présentons pas par souci de brièveté) ont été faits de façon à bien cerner l'origine du DCP :

- (1) si un système non chiral, tel H(1s), est soumis à une impulsion polarisée circulairement, alors $S(\vec{p}) = 0$.
- (2) les énantiomères d'un système chiral produisent le même spectre de photoélectrons en polarisation linéaire, conduisant alors à un signal chiral nul.

(1) indique qu'une perturbation chirale ne suffit pas à obtenir un signal chiral non nul et (2) montre que le processus de diffusion multiple sur un potentiel chiral ne parvient pas à lui seul à induire un DCP. Il est donc clair que l'obtention d'un DCP sur échantillons chiraux non orientés résulte de la combinaison d'un champ ionisant circulaire et d'un potentiel chiral, le premier mettant en exergue la nature du second. En fait, quand bien même nous ne considérons qu'une seule orientation moléculaire, il est possible d'obtenir le même signal dans le plan de projection (y, z) du VMI dans des configurations de polarisation circulaire D et G (correspondant respectivement à des champs (E_z, E_y) et $(-E_z, E_y)$ au même temps t) que si l'on transforme simultanément $-\nabla_z V_{mol}$ en $+\nabla_z V_{mol}$. On le comprend très simplement via l'observation des équations d'Hamilton.

On passe alors en effet d'une trajectoire (p_x, p_y, p_z) à une trajectoire $(p_x, p_y, -p_z)$, donnant le même signal lors de l'intégration sur les divers p_z probables. Passer de $-\nabla_z V_{mol}$ en $+\nabla_z V_{mol}$ implique une transformation $z \rightarrow -z$, i.e. la transformation de la conformation moléculaire en son énantiomère par réflexion par rapport au plan (x, y).

On retrouve alors de façon immédiate le fait que deux énantiomères répondent de façon identique à des polarisations opposées, ou bien, qu'un seul énantiomère répond de façon antisymétrique (dans la direction longitudinale) à des polarisations opposées. Le DCP peut s'expliquer purement classiquement comme résultant du mouvement des électrons photoionisés dans le potentiel chiral sous l'effet d'un champ circulaire.

Si cette analyse classique est utile à la compréhension du phénomène de DCP, nous verrons plus tard dans ce chapitre qu'elle a ces limitations d'un point de vue quantitatif.

À l'aide de ce modèle, nous avons expliqué l'origine physique du dichroïsme circulaire de

photoélectrons et montré des images de spectres de photoélectrons que l'on peut détecter expérimentalement. Décrivons maintenant en détail le détecteur : le spectromètre Imageur de Vecteurs Vitesse.

5.2.2 Spectromètre Imageur de Vecteurs Vitesse (VMI)

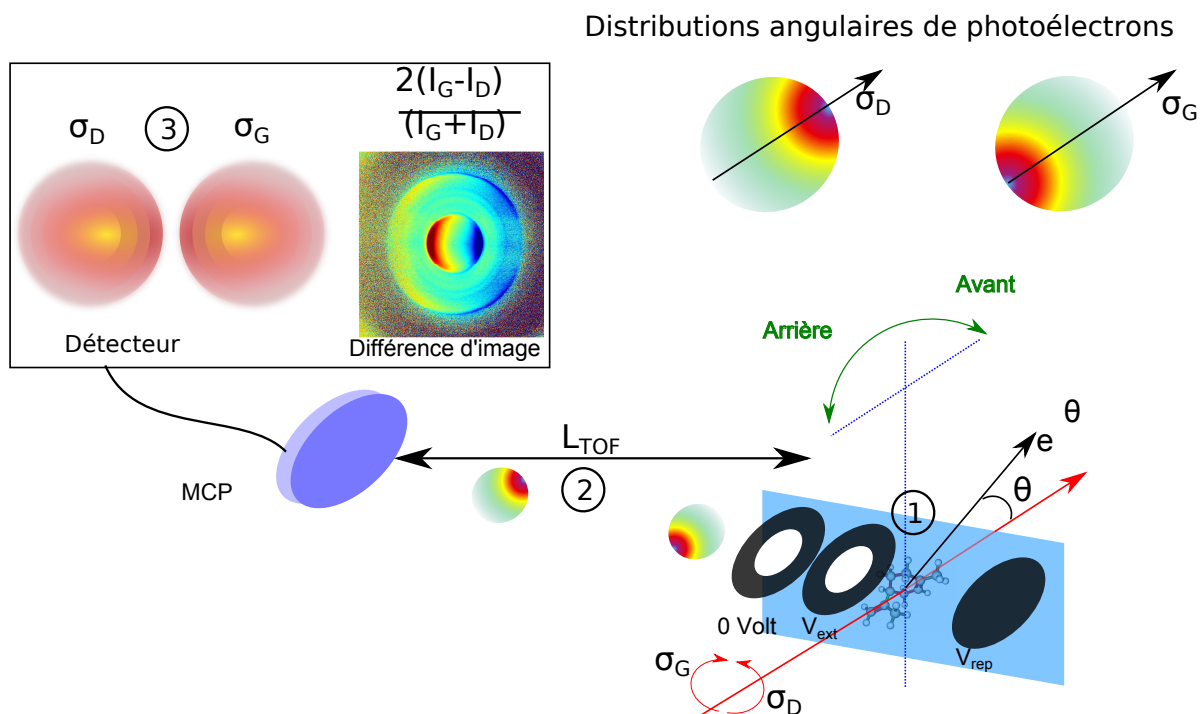


FIGURE 5.16 – Détection de spectres de photoélectrons résolus angulairement dans des molécules chirales. Utilisation d'un Spectromètre Imageur de Vecteur Vitesse. La distribution angulaire de spectre de photoélectrons est asymétrique : pour une polarisation σ_G , la direction d'émission des électrons signal est le long de l'axe de propagation du laser, vers l'arrière. Pour une polarisation σ_D , la distribution est piquée vers l'avant de l'axe de propagation du laser. Les images projetées présentent une distribution asymétrique. La différence normalisée des deux images : $2(I_G - I_D) / (I_G + I_D)$ permet de mieux faire ressortir le dichroïsme circulaire de photoélectrons.

Le VMI est un spectromètre d'imagerie de vecteurs vitesse. Comme son nom l'indique, il est sensible à la direction des espèces chargées et à l'énergie des particules expulsées. Le coeur de l'instrument est composé de trois électrodes soumises à des tensions différentes. Montrons les différentes étapes (illustrées en figure 5.16) permettant de reconstituer les distributions angulaires et énergétiques des espèces issues de la photofragmentation ou photoionisation :

- Lors de l'ionisation des molécules par le laser, un nuage ionique/électronique est créé entre la première électrode pleine appelée répulseur et la seconde trouée appelée extracteur (1). La différence de tensions appliquée entre ces deux électrodes est choisie de telle manière que les espèces soient accélérées vers le détecteur.
- La troisième électrode trouée est mise à la masse de sorte que toutes les espèces présentes dans la zone définie entre la troisième électrode et le détecteur soient en

mouvement libre (2).

- Le détecteur bidimensionnel est composé de galettes de microcanaux, d'un écran de phosphore et d'une caméra. La sphère composée des espèces chargées est alors projetée sur le plan du détecteur (3). La différence des images normalisée $2(\frac{I_G - I_D}{I_G + I_D})$ révèle l'asymétrie avant-arrière de la distribution angulaire de photoélectrons.
- À l'aide d'une transformation mathématique, appelée transformée d'Abel inverse, il est possible de reconstruire la sphère ionique/électronique créée lors de l'interaction laser-matière, appelée sphère de Newton dont le rayon est égal au module de l'impulsion. Cette opération mathématique est réalisable sous réserve d'avoir une symétrie de révolution autour d'un axe contenu dans le plan du détecteur.

Historiquement, les premiers spectromètres imageurs de vecteurs vitesse [Houston. 87] étaient composés d'une plaque métallique pour l'électrode répulseur et de deux grilles pour l'extracteur et la masse. Elles permettent ainsi de laisser passer les espèces qui se dirigent vers le détecteur au travers du maillage. L'utilisation des grilles présentent des inconvénients. La résolution des images est assez mauvaises et il y figurent les traces des grilles. Voilà pourquoi, en 1997, Epink et Parker, [Parker 97], ont l'idée d'utiliser des électrodes trouées qui courbent les lignes de champs et créent une lentille électrostatiques. Les particules chargées, de même vecteur vitesse, générées en des lieux différents, sont focalisées en un même point du détecteur. L'image de détection est alors plus nette et la lentille électrostatique améliore la résolution en énergie. Expérimentalement, l'optimisation de la focalisation sur le détecteur se fait en ajustant les tensions appliquées aux électrodes. Une étude approfondie de la géométrie de notre détecteur est présentée dans le manuscrit de thèse de Charles Handschin [Handschin 13].

Décrivons, maintenant, les informations apportées par ce type de spectromètre. Les sphères de Newton donnent accès aux distributions angulaires de photofragments ou de photoélectrons. Pour une polarisation elliptique ou circulaire, le signal angulaire de photoélectrons obtenu par une transition à n photons s'exprime comme :

$$I(\theta) = 1 + \sum_n \beta_n P_n \cos(\theta) \quad (5.21)$$

où θ est l'angle d'éjection des électrons par rapport à l'axe de propagation du laser. Cet angle est défini dans le plan parallèle au détecteur. P_n sont les polynômes de Legendre et β_n les paramètres d'anisotropie associée à la transition. Par la suite, nous verrons à quoi est égale cette distribution pour l'étude du dichroïsme circulaire. De plus, le rayon des anneaux est directement proportionnel à la racine carrée des énergies cinétiques des photofragments ou photoélectrons. Le rayon R varie comme $N\sqrt{E_{cin}}$. E_{cin} est l'énergie d'émission. N est une constante de dilatation qui dépend de la géométrie du spectromètre ainsi que des paramètres électrostatiques du problème.

Le facteur de calibration entre l'énergie des espèces et la racine carrée des pixels de l'image est déterminé en ionisant un gaz atomique ou moléculaire dont on connaît les propriétés. Connaissant son potentiel d'ionisation et le/les énergies des photons incidents, on assigne à chaque pic de photoélectrons une énergie théorique de photoélectrons. La droite tracée est l'énergie cinétique des photoélectrons en fonction du rayon au carré, sa pente donne le facteur de calibration.

La mesure du temps de vol des particules chargées entre la zone d'interaction et le détecteur permet de les discriminer suivant leur rapport masse sur charge. Ce temps de vol

correspond essentiellement au temps de parcours de la zone sans champ entre la troisième électrode et le détecteur (L_{TOF}) et s'écrit donc en première approximation :

$$t_{TOF} = L \sqrt{\frac{m}{2qV_R}} \quad (5.22)$$

q est la charge de l'ion, V_R est la tension du répulseur.

En pulsant le détecteur, nous pouvons sélectionner les fragments d'une masse donnée. On augmente ainsi le gain de manière brève pour l'espèce d'intérêt. Cette technique permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Or, durant nos expériences, nous nous sommes aperçus qu'un signal de fond bruitait tous les centres de nos images de spectres de photoélectrons et empêchait une résolution correcte en énergie et en angle des signaux d'intérêts. En appliquant des tensions de polarité négative, nous avons alors détecté les électrons. Nous avons alors identifié plusieurs pics : l'un provient du signal et disparaît lorsque l'on coupe le gaz ou le laser. Sans gaz, un second pic persiste et arrivent 300 ns plus tôt sur le détecteur. Nous pensons qu'il s'agit d'électrons provenant du vide résiduel. En pulsant notre détecteur, nous avons alors amélioré la qualité de nos images. Typiquement, nous appliquons une tension continue de l'ordre de 3700V à l'écran de phosphore. Le détecteur est pulsé 5,36 μ s après le front montant de l'impulsion laser durant un temps d'ouverture de 120 ns avec une tension des MCPs de 550 V. La tension continue des MCPs est de 1700V.

5.2.3 Distributions angulaires de photoélectrons obtenues avec des molécules chirales

L'objectif de cette partie est de lier les informations obtenues par le spectromètre imageur de vecteurs vitesse (eq 5.21) à la distribution angulaire de photoélectrons issus de l'ionisation des molécules chirales. La réponse des molécules chirales diffère suivant le sens de polarisation de la lumière elliptique et suivant l'énantiomère. Pour observer la signature de la chiralité de la molécule, on peut enregistrer des spectres pour différentes polarisations circulaires droite ou gauche ou pour une même polarisation mais pour deux énantiomères différents. Dans ce domaine d'études, il existe différentes observables du DCP.

Expérimentalement, lorsqu'on étudie un énantiomère donné, l'observable est souvent définie comme la différence des images droite et gauche normalisée par la demi somme des images :

$$\Gamma(\theta) = 2 \frac{I_G(\theta) - I_D(\theta)}{I_D(\theta) + I_G(\theta)} \quad (5.23)$$

Pour relier cette observable aux paramètres de Stokes du champ ionisant et à des paramètres liés aux propriétés des molécules chirales, calculons la section efficace différentielle angulaire d'ionisation définie par :

$$\frac{d\sigma^{GD}}{d\Omega_{\vec{k}}} \propto |\langle \Psi_{\vec{k}} | E_x x + e^{i\phi} E_y y | \Psi_i \rangle|^2 \quad (5.24)$$

Elle décrit l'interaction entre le champ laser elliptique de la forme $E_x \vec{e}_x + E_y e^{i\phi} \vec{e}_y$ se propageant suivant \vec{e}_z et la fonction d'onde de l'état initial de la molécule Ψ_i . La fonction d'onde de l'électron éjecté selon la direction \vec{k} lors de l'ionisation est $\Psi_{\vec{k}}$. $\Omega_{\vec{k}}$ est l'angle

solide associé au moment \vec{k} de l'électron. La section efficace se décompose sur la base des polynômes de Legendre associés à des coefficients b_j comme :

$$\frac{d\sigma^{GD}}{d\Omega_{\vec{k}}} \propto \sum_{j=0}^2 b_j \left[\boxed{[2s_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - 2s_3\delta_{j,1}] P_j(\cos\theta)} \right] + b'_j \left[\boxed{(s_1\cos 2\phi + s_2\sin 2\phi)\delta_{j,2} P_j^2(\cos\theta)} \right] \quad (5.25)$$

toute les étapes du calcul pour aboutir à cette expression sont détaillées dans l'annexe B. Nous nous sommes placés dans le cas d'une polarisation elliptique du champ, cas le plus général. Les coefficients b_j normalisés des polynômes de Legendre décrivent les propriétés de la molécule par les éléments de matrice dipolaires $a_{lm\nu}a_{l'm'\nu'}^*$, encadrés dans l'équation 5.26. Leurs expressions sont données dans l'annexe B. Par exemple, b_1 est égal à :

$$b_1 = \frac{B_1}{B_0} = \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} \frac{2\pi}{B_0} \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{3}} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{\nu'})} \boxed{a_{lm\nu}a_{l'm'\nu'}^*} C_{1,\nu-\nu'}^{(1)} \langle l-m, l'-m' | 1, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | 1 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m} \quad (5.26)$$

Étudions les deux cas intéressants pour le dichroïsme circulaire. Nous commencerons par la polarisation circulaire, qui est utilisée pour toutes les mesures de type synchrotron. Puis, nous élargirons au cas d'une polarisation elliptique pour nos mesures XUV.

Polarisation circulaire

Un champ de polarisation circulaire gauche est décrit par le vecteur de Stokes

$(s_0, s_1, s_2, s_3) = (1, 0, 0, -1)$. De même, le vecteur de Stokes d'un champ électrique circulaire droit est $(1, 0, 0, 1)$. Ces paramètres de Stokes s_0 et s_3 interviennent directement dans les deux premiers termes de la section efficace d'ionisation (eq. 5.25). Ainsi, le DCP, comme on l'a défini précédemment par la différence d'image gauche et droite normalisée par la demi somme des images est égal à :

$$\Gamma(\theta) = \frac{2b_1\cos\theta}{1 + b_2P_2(\cos\theta)} \quad (5.27)$$

Dans cette expression, il apparait des termes liés à la molécule étudiée b_1 et b_2 . b_2 est appelé le coefficient d'anisotropie. Sa valeur dépend de la symétrie des états peuplés lors de la transition mais aussi des interférences entre ondes partielles de photoélectrons. On peut extraire la valeur de ce paramètre à partir de l'analyse d'images prises en polarisation linéaire. Le paramètre b_1 est caractéristique des molécules chirales, il est non nul seulement en présence de dichroïsme circulaire. Le calcul de ce paramètre est difficile. Le paramètre associé à l'énantiomère (-) sera $b_1^{(-)}$, il est opposé à celui de l'énantiomère (+) tel que : $b_1^{(-)} = -b_1^{(+)}$. Une autre façon d'extraire le paramètre b_1 est de garder la même polarisation mais de changer d'énantiomère. Dans ce cas, les paramètres de Stokes sont inchangés. La différence s'observe dans la réponse des éléments de matrice dipolaires $a_{lm\nu}a_{l'm'\nu'}^*$, encadrés dans l'équation 5.26. Les deux énantiomères ont leurs paramètres b_1 strictement opposés. Ce paramètre est une propriété intrinsèque de la chiralité de la molécule, dont la mesure est donc importante.

Expérimentalement, même avec des mesures synchrotron, le rayonnement n'est pas parfaitement polarisés circulairement. Souvent, sa polarisation est à 99% elliptique. Le terme s_3 est non nul. L'asymétrie a une expression plus complexe de la forme :

$$\Gamma(\theta)_{circ} = \frac{2b_1s_3/s_0\cos\theta}{1 + b_2P_2(\cos\theta)} \quad (5.28)$$

En supposant que le coefficient b_2 est nul, la quantité mesurée Γ_{circ} est environ égale à $2b_1s_3/s_0$. C'est généralement cette quantité Γ_{circ} qui est utilisée dans beaucoup d'analyses [Powis 08a],[Lux 12].

Mesurer la différence d'images entre droite et gauche revient donc à mesurer un paramètre caractéristique de la lumière, le paramètre de Stokes s_3 et le coefficient b_1 lié aux propriétés de la molécule. Il est cependant important de connaître au moins l'un des deux.

Polarisation elliptique du rayonnement harmonique : paramètre b_1

Dans le cas d'une polarisation elliptique, la détermination expérimentale du paramètre b_1 est plus complexe. Pour une polarisation elliptique, l'expression de la section efficace comporte des termes supplémentaires dus aux paramètres de Stokes (s_0, s_1, s_2, s_3) tous non nuls. Le passage de polarisation gauche à droite change (s_0, s_1, s_2, s_3) en $(s_0, s_1, s_2, -s_3)$. Une autre particularité vient s'ajouter, elle provient de notre dispositif expérimental et de la réponse du signal harmonique. La génération d'harmoniques à partir d'un champ polarisé elliptiquement de degré ϵ tourne l'ellipse harmonique d'un angle γ par rapport à un des axes de l'ellipse du champ infrarouge. Pour un degré d'ellipticité $-\epsilon$, l'ellipse harmonique générée tourne de $-\gamma$. Cet effet a été observé lors des mesures de polarimétrie harmonique. Or, expérimentalement, pour les mesures de DCP, nous contrôlons la polarisation du rayonnement générateur avec deux lames : une lame demi-onde qui tourne la polarisation linéaire dans un sens ou l'autre. La lame quart d'onde crée alors une polarisation elliptique. Dans les deux cas, elle est créée selon les axes neutres de la lame quart d'onde, qui restent fixes. Les harmoniques générées avec les champs infrarouges (ils sont polarisés elliptiquement droite ou gauche) sont aussi polarisés elliptiquement droite ou gauche, elles sont alors tournées l'une par rapport à l'autre. Dans un cas, pour un champ de génération polarisé elliptiquement droite, l'ellipse harmonique créée est tournée d'un angle ζ par rapport à un des axes neutres de la lame quart d'onde, dans l'autre cas, pour un champ de génération polarisé elliptiquement gauche, l'ellipse est tournée de $-\zeta$. Passer d'une polarisation harmonique elliptique gauche à droite change s_2 en $-s_2$. En conclusion, deux des paramètres de Stokes changent lorsque on change de polarisation.

L'expression du DCP devient plus complexe :

$$\Gamma(\theta) = \frac{2b_1(s_3/s_0)\cos\theta + 2b'_2(s_2/s_0)\sin 2\phi P_2^2(\cos\theta)}{1 + b_2P_2(\cos\theta) + 2b'_2(s_1/s_0)\cos 2\phi P_2^2(\cos\theta)} \quad (5.29)$$

Les spectres sont décrits à l'aide des coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , définis en figure 5.13. La résolution théorique du paramètre d'asymétrie comme nous l'avons défini jusqu'alors devient un rapport faisant intervenir plusieurs paramètres de Stokes s_1, s_2 et s_3 ainsi que plusieurs paramètres liés à la molécule b_1, b'_2 et b_2 . L'obtention des paramètres liés à la molécule et au rayonnement sont alors plus difficiles à extraire. Une solution est de redéfinir

le paramètre d'asymétrie expérimental $\Gamma(\theta)$ par :

$$\Gamma(\theta)_{ell} = \frac{I_G(\theta = 0) - I_D(\theta = 0)}{I_L} = - \left(\frac{I_G(\theta = 180) - I_D(\theta = 180)}{I_L} \right) \quad (5.30)$$

avec I_L , le signal intégré de spectre de photoélectrons obtenu avec une polarisation linéaire du rayonnement harmonique. L'asymétrie Γ est alors liée par les paramètres de Stokes et les coefficients de polynômes de Legendre par :

$$\Gamma(\theta)_{ell} = \frac{2b_1(s_3/s_0)}{1 + b_2P_2(\cos\theta)} \quad (5.31)$$

Le terme du numérateur en $2b'_2(s_2/s_0)\sin 2\phi P_2^2(\cos\theta)$ s'annule. La fonction sinus en $\sin 2\phi$ annule deux à deux chaque coupe spatiale projetée sur le détecteur. Par cette nouvelle définition de l'asymétrie, l'analyse porte à la fois sur la différence des images gauches et droites elliptiques prise seulement à 0 degrés ou 180 degrés et sur l'image linéaire.

En conclusion, avec cette nouvelle définition, il est possible d'extraire le paramètre b_1 des spectres expérimentaux. Nous avons alors défini la quantité $\Gamma(\theta)_{ell}$ pour une polarisation incidente elliptique qui conviendra pour nos études utilisant le rayonnement ionisant harmonique.

5.3 Résultats expérimentaux : DCP harmonique

La fenchone, de formule brute $C_{10}H_{16}O$ est un constituant de l'absinthe et de l'huile essentielle de fenouil.

La D-fenchone dont le nom systématique est (1S,4R)-1,3,3-triméthylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one est dextrogyre (+) et possèdent deux atomes de carbone asymétriques, le 1 de configuration absolue S et le 4 de configuration absolue R, qui sont les atomes tête de pont du bicycle. Son unique stéréoisomère est son énantiomère (image dans un miroir, non superposable) de configuration (1R,4S). La L-fenchone est l'énantiomère (1R,4S) et est lévogyre (-). Les deux énantiomères (+) et (-) sont représentés en figure 5.17. À pression et température atmosphérique, elle est sous forme liquide. Pour simplifier, nous appellerons dans tout ce chapitre la D-fenchone : fenchone (+) et la L-fenchone : fenchone (-).

Le tableau 5.18 liste les énergies d'ionisation verticales pour les différentes orbitales moléculaires de la fenchone. L'orbitale la plus haute occupée a une énergie d'ionisation de 8,671 eV. Les trois orbitales moléculaires suivantes : HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 ont des énergies d'ionisation proches et respectivement de 10,614 eV, 10,783 eV et 11,155 eV. La région appelée A fera référence à ces trois orbitales.

5.3.1 Résultats obtenus avec un rayonnement XUV : harmonique et synchrotron

Dispositif expérimental L'expérience a été réalisée au CELIA avec le laser Aurore. Ces expériences font l'objet d'une collaboration entre le CELIA, le synchrotron SOLEIL avec Laurent Nahon et Gustavo Garcia et le CEA Saclay avec Thierry Ruchon, Sébastien Weber et Romain Géneaux. Les radiations harmoniques sont produites par le même dispositif que celui de polarimétrie harmonique.

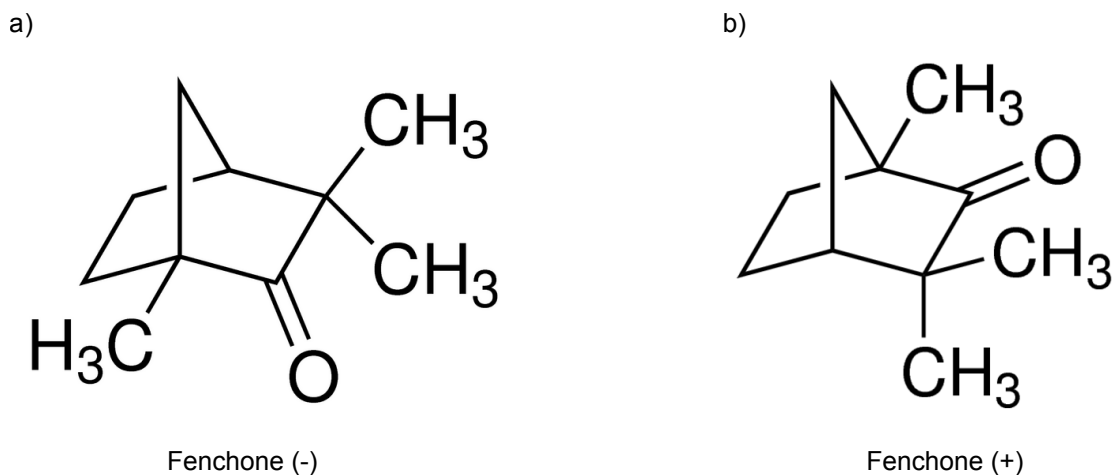
FIGURE 5.17 – Molécule de la fenchone $C_{10}H_{16}O$. a) énantiomère (+) et énantiomère (-).

Table 1. Calculated and experimental vertical ionization energies of fenchone				
Orbital	OVGF calculation [eV]		Experiment [eV]	
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	This work	Hel PES ^[21]
21	18.37	18.391	17.7	18.2
22	16.845	16.79	16.3	16.3
23	16.448	16.387	-	-
24	16.23	16.227	15.9	15.3
25	15.441	15.44	15.0	-
26	15.055	15.042	14.6	14.8
27	14.883	14.992	-	-
28	14.446	14.55	-	-
29	14.026	14.128	13.7	13.9
30	13.862	13.975	-	13.3
31	13.504	13.607	-	-
32	13.298	13.408	12.9	12.5
33	12.805	12.949	-	-
34	12.914	13.029	-	-
35	12.396	12.497	12.0	-
36	12.116	12.216	-	-
37	12.151	12.275	-	-
38	11.509	11.613	11.2	11.1
39	11.155	11.269	10.7	10.6
40	10.783	10.9	10.4	-
41	10.614	10.741	-	-
42	8.671	8.891	8.6	8.8

FIGURE 5.18 – Énergies d'ionisation verticales calculées et expérimentales de la fenchone. Tableau extrait de [Powis 08a]

Le jet continu de $300\ \mu\text{m}$ et la cellule de $3\ \text{mm}$ ont été utilisés. Nous avons majoritairement travaillé avec la cellule. Le gaz de génération est SF_6 . Aucune optique n'est placée entre la chambre de génération harmonique et le VMI pour ne pas altérer la polarisation des harmoniques. C'est pourquoi, au niveau de la zone d'interaction du VMI, le faisceau harmonique n'est pas focalisé. Un schéma du dispositif expérimental est montré en figure 5.20. Seul un diaphragme motorisé est placé avant le VMI pour ne sélectionner que la partie centrale du faisceau et ainsi maintenir une bonne résolution dans le VMI. La fenchone,

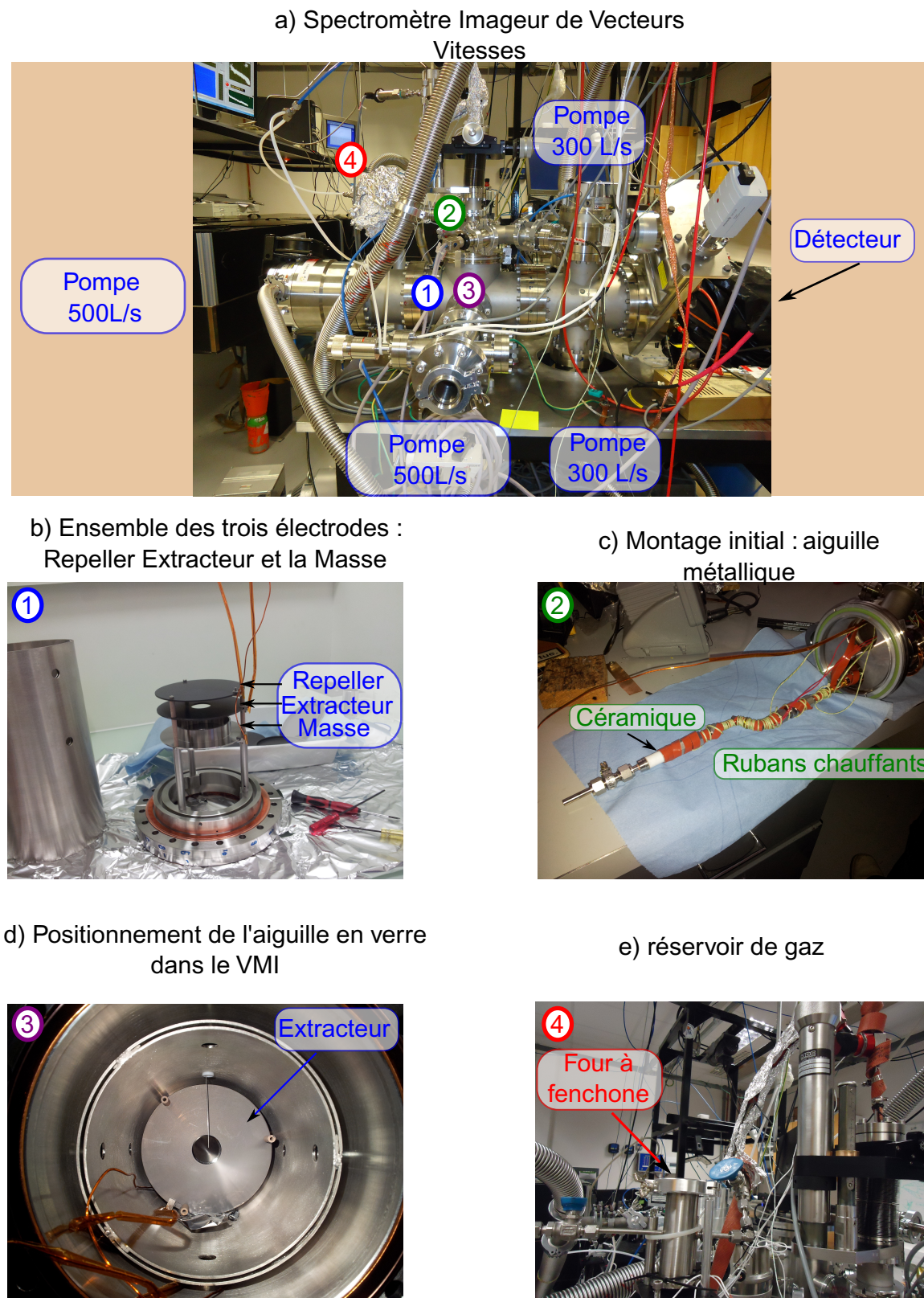


FIGURE 5.19 – Dispositif expérimental. a) vue d'ensemble du spectromètre de Vecteurs Vitesse. La distance entre la zone d'interaction et le détecteur est de 50 cm. b) lentille électrostatique composée des trois électrodes. c) Corps de la vanne chauffé et isolé électriquement par une pièce en céramique. Sur la photo, l'aiguille métallique n'est pas encore mis en place. d) aiguille en verre recouverte d'aquadag et mise sous haute tension. e) réservoir du four pour la fenchone ou le limonène.

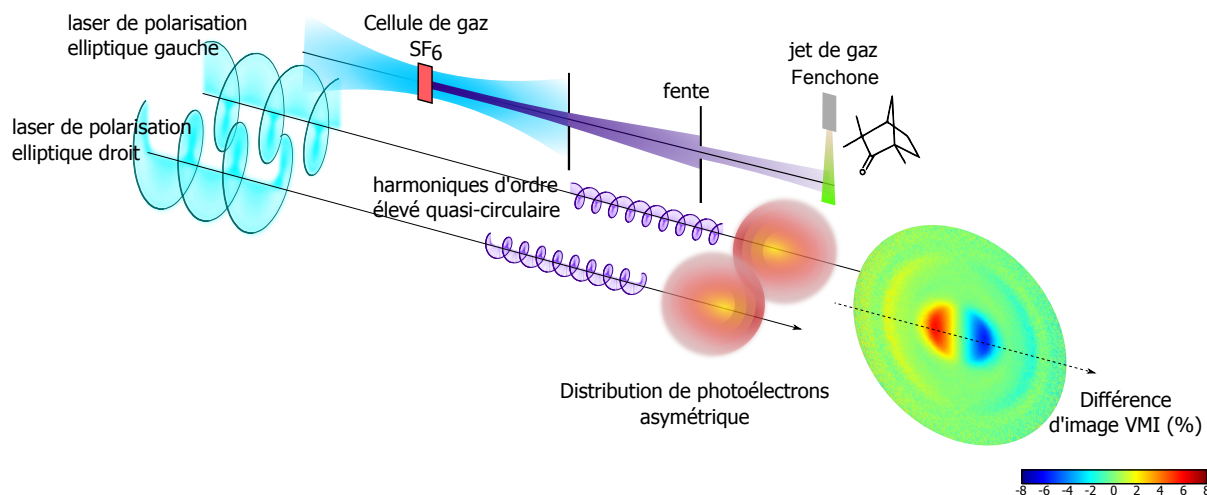


FIGURE 5.20 – Schéma du dispositif expérimental.

achetée chez Sigma Aldrich a une pureté énantiomérique de 99%. Elle est placée sous forme liquide dans un réservoir à température ambiante (voir les photos de l'expérience en figure 5.19). Pour éviter toute condensation, nous chauffons tous les tubes jusqu'à la zone du VMI sans ligne de champ à 100°C à l'aide de rubans chauffants (figure 5.19, (2)). Le choix de la buse a posé quelques difficultés techniques. Pour enregistrer des spectres de bonne qualité et exploitables, nous voulions une densité de gaz suffisante, une zone d'interaction lumière-matière bien définie et peu étendue tout en conservant une pression de travail basse (de l'ordre de 10^{-5} mbar) nécessaire au bon fonctionnement du détecteur. Tout cela, sans modifier les lignes de champ de la lentille électrostatique.

Nous avons alors essayé plusieurs buses avec les contraintes suivantes :

- si la buse est dans la zone d'interaction, elle doit être polarisée pour ne pas perturber les lignes de champ de la lentille. Nous l'avons placée au milieu des deux électrodes répulseur et extracteur. Dans ce cas, la tension à appliquer est le barycentre des valeurs de V_{rep} et V_{ext} . Ainsi, les lignes de champ ne sont pas perturbées. Pour les mêmes raisons, la partie immergée dans cette zone ne peut pas être chauffée, nous devons être vigilants au choix des températures de chauffage pour éviter de la condensation. Typiquement, nous avons choisi une température de chauffage plus haute pour le corps de la vanne situé dans le VMI que pour les tuyaux chauffés hors du spectromètre. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de claquages électriques. Le gaz, circulant à l'intérieur du corps de la vanne est mis à la masse à une des extrémités (à cause de la pièce céramique isolante) et il est soumis à une haute tension sur l'autre extrémité puisque l'aiguille est polarisée. La loi de Paschen est une loi empirique qui stipule qu'il existe un minimum de pression pour lequel le courant électrique peut se décharger dans le gaz.
- si la buse est hors de la zone d'interaction, il n'est plus nécessaire de la polariser mais le jet de gaz a une plus grande extension. Dans ce cas, la difficulté est de maintenir une densité de gaz suffisante dans la zone d'interaction.

Voici, les différentes buses que nous avons testé. Tout d'abord, une aiguille métallique de ponction lombaire, mise au plus proche de la zone d'interaction, était mise sous haute tension. La pièce céramique insérée dans le corps de la vanne isole électriquement l'aiguille du spectromètre. Nous avons observé des problèmes de claquages avec cette configuration. D'autre part, soudée par une brasure à un tube métallique, (figure 5.19, (2)), l'aiguille se détachait facilement. La mise en place de la buse dans le VMI était alors très compliquée.

Nous avons alors opté pour une aiguille en verre peinte d'aquadag pour assurer la conduction électrique tout en isolant le gaz de la haute tension (figure 5.19, (3)). Les premières images de DCP de la fenchone ionisée par les harmoniques ont été prises avec cette aiguille. Au cours des acquisitions, le gaz s'est condensé dans le corps de la buse, qui s'est rempli de fenchone liquide. C'est l'inconvénient majeur de ce système. De plus, lors de sa manipulation, elle peut se briser, nous obligeant à fabriquer d'autres aiguilles. Finalement, nous avons introduit un jet de 300 μm de diamètre en dehors de la zone d'interaction, au dessus du mu-métal d'environ 5 mm et à 7 cm de la zone d'interaction. On n'applique aucune tension et le dispositif est solide. Ce dispositif plus robuste est celui utilisé pour la grande majeure partie de nos expériences. La qualité des images reste satisfaisante. La pression de travail dans la chambre d'interaction du spectromètre est de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar avec $5 \cdot 10^{-8}$ de pression résiduelle. Le VMI est pompé par deux pompes de 300L/s et de deux pompes 500L/s (voir figure 5.19 a)). Les tensions appliquées sont typiquement de -5500V pour le Repeller, -4070V pour l'extracteur. Avec ces valeurs de tensions, le spectromètre image des électrons ionisés par l'harmonique 3 (9,3 eV) jusqu'à l'harmonique 7 (21,7 eV).

5.3.2 Dichroïsme circulaire de photoélectrons étudié lors de l'ionisation à un photon elliptique de la fenchone

DCP avec la source harmonique

La première étape capitale dans ce type de mesures est de s'assurer de la calibration de la lame quart d'onde. De mauvaises valeurs d'angle de rotation de la lame, légèrement asymétriques vont donner artificiellement une asymétrie dans la différence des spectres de photoélectrons. Le bon couple de valeurs d'angle pour la lame quart d'onde de -30% et de $+30\%$ d'ellipticité du champ laser fondamental UV a été trouvé en ionisant un gaz non chiral : l'argon. En minimisant la différence de signal des images gauche et droite, on trouve le bon couple de valeurs symétriques. Un signal de fond persiste mais il est faible comparé à l'effet du dichroïsme circulaire. Cette technique n'est pas assez sensible et souvent, il persiste une incertitude sur la valeur des angles de quelques degrés.

Une autre technique, plus précise consiste à chercher le même niveau de signal pour les polarisations du champ fondamental UV gauche et droite à l'aide d'un cube polariseur (atténuation maximale de la composante de polarisation P) sur le trajet du faisceau UV puis d'une photodiode qui enregistre le niveau de signal en fonction de l'orientation des lames d'onde.

Nos premiers résultats ont été obtenus avec l'aiguille en verre à des tensions de $V_{rep} = -5500\text{V}$ et $V_{ext} = -4070$ et $V_{aig} = -4790\text{V}$ pour la fenchone (-). (figure 5.21 a)). La figure 5.21 b) est prise avec le jet de 300 μm avec les mêmes tensions de $V_{rep} = -5500\text{V}$ et $V_{ext} = -4070\text{V}$, le jet n'est pas mis sous tension. La fenchone est ionisée par le faisceau harmonique généré dans SF_6 pour les deux images. La quantité représentée est le DCP, défini par la

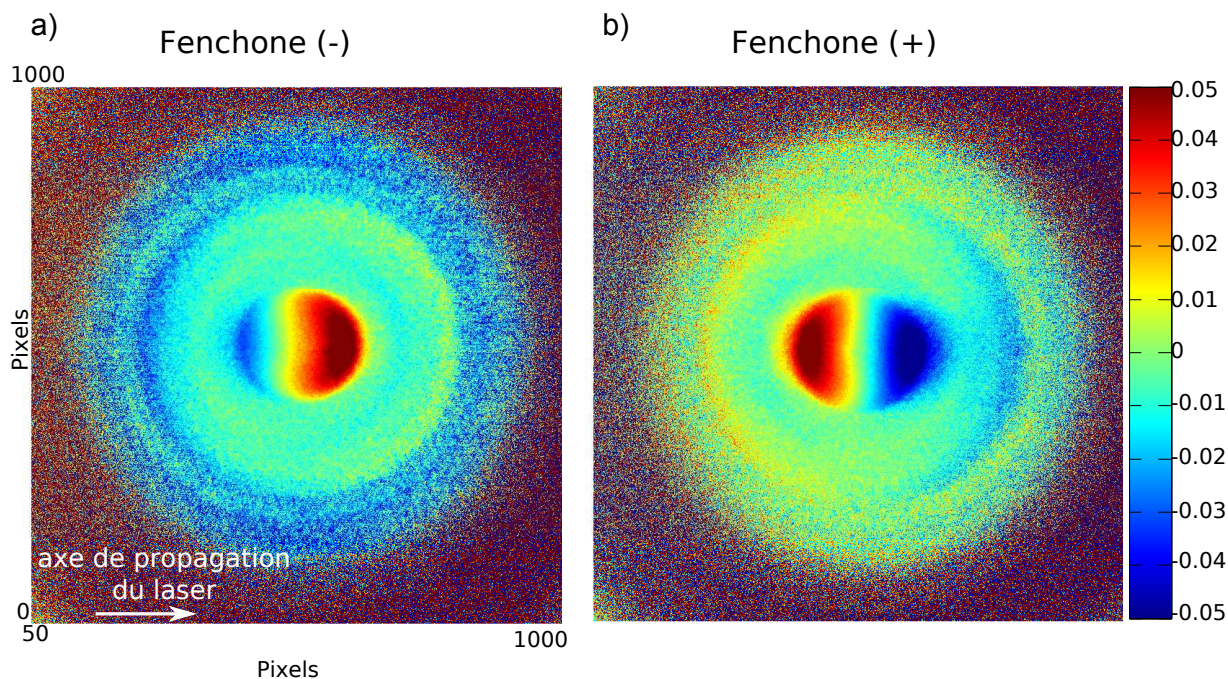


FIGURE 5.21 – DCP de la Fenchone (-) a) et (+) b) ionisé par HHG généré dans SF_6 . L'analyse consiste à soustraire les deux images brutes renormalisées par leur demi somme. Deux sources différentes d'injection du gaz (fenchone) sont ici montrées. En a) il s'agit de l'aiguille en verre polarisée. En b) le jet de gaz de $300\text{ }\mu\text{m}$ non polarisé est utilisé.

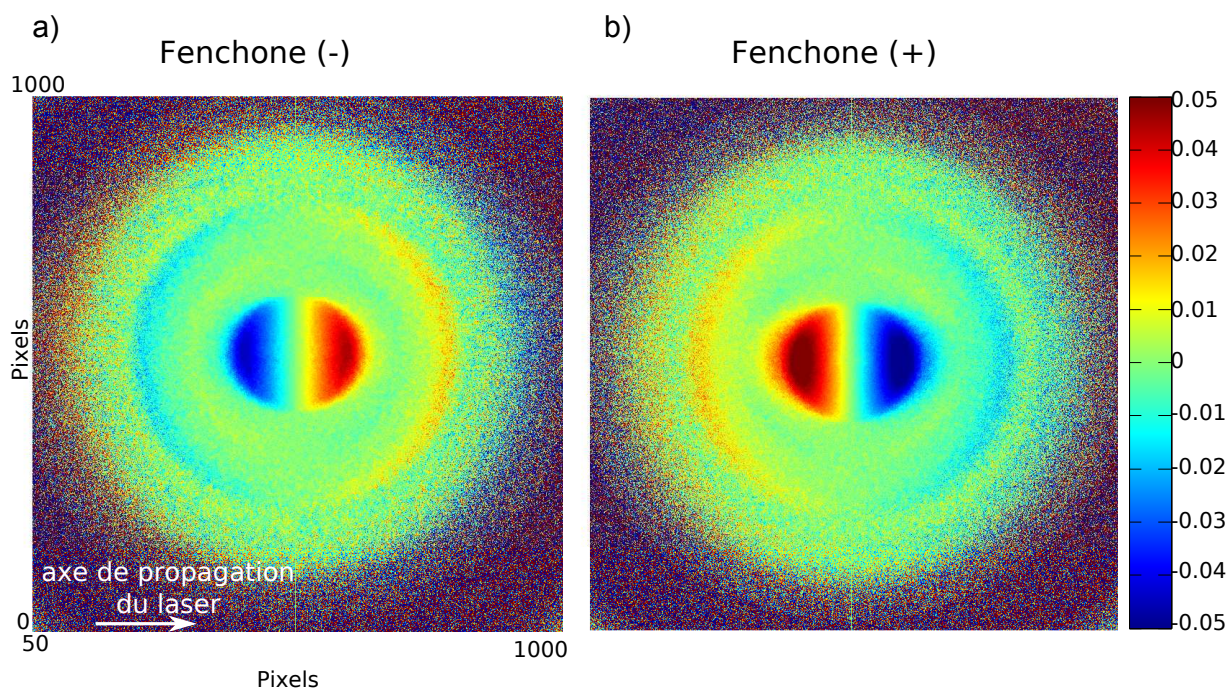


FIGURE 5.22 – DCP de la Fenchone (-) a) et (+) b) ionisé par HHG générées dans SF_6 . Les images ont été antisymétrisées.

différence des images brutes gauche et droite normalisées par leur demi somme (cf eq.5.23). Chaque DCP a ensuite été antisymétrisé à posteriori pour s'affranchir des artefacts dus aux lames de polarisation et d'un dommage du détecteur, voir figure 5.22. Les deux images sont quasi-parfaitement miroirs l'une de l'autre, ce qui valide notre procédure d'analyse des images. Au centre, les lobes sont très intenses, les spectres de photoélectrons gauche et droit sont différents de plus de 5% pour l'harmonique 3. Un deuxième lobe est bien visible, à plus grand rayon, de même signe. Le laser se propage de gauche à droite de l'image. L'asymétrie observée est avant-arrière le long de l'axe de propagation du laser. Le signe du DCP est positif vers l'avant pour la fenchone (-).

Une analyse plus rigoureuse consiste à reconstruire les distributions angulaires initiales des photoélectrons et mesurer le paramètre d'asymétrie Γ avec les images reconstruites. En effet, le calcul des sections efficaces d'ionisation en polarisation elliptique gauche et droite décrit les distributions angulaires de photoélectrons initialement créées dans la zone d'interaction du jet moléculaire chirale et du laser. Elles lient l'expérience à des paramètres intrinsèques de la molécule et du champ ionisant à condition de considérer les distributions tridimensionnelles initiales. Les images brutes projetées sur le détecteur ne conviennent pas pour cette analyse. Pour extraire la signature de la chiralité de la molécule, nous avons donc recours à un traitement des images. Cette reconstruction tridimensionnelle de la distribution angulaire de photoélectrons est indispensable et se fait au moyen d'algorithmes d'ajustement. Dans le prochain paragraphe, nous expliquons la nécessité du traitement des images du détecteur et l'information apportée par un algorithme de reconstruction.

Reconstruction de la distribution angulaire initiale des spectres de photoélectrons

Nos images enregistrées sont obtenues par projection de la sphère de Newton sur le plan du détecteur. Elles s'apparentent à un disque dont le signal, intense en périphérie décroît progressivement en direction du centre. Lorsque les espèces sont émises avec plusieurs énergies différentes, l'image est composée de plusieurs disques concentriques dont le rayon dépend de l'énergie d'émission. Les distributions obtenues dépendent de la largeur spectrale de l'impulsion excitatrice, de la dispersion des vitesses des espèces du jet moléculaire et bien sûr de la section efficace de photoionisation. En général, pour des systèmes atomiques, les images 2D reconstruites du détecteur correspondent alors à des anneaux concentriques d'énergie bien définie. Chaque contribution radiale est alors associée à une sphère de Newton particulière. Ce type d'images encode alors toutes les informations physiques produites lors de l'interaction rayonnement-matière. Ce sont ces images traitées qui sont ensuite utilisées pour extraire le paramètre b_1 .

Différents algorithmes de reconstruction de ces distributions existent. Les différentes techniques de reconstruction sont détaillées dans le livre édité par Benjamin Whitaker [Whitaker 03]. Les opérations mathématiques utilisées sont généralement faites en coordonnées cylindriques. Par conséquent, la plupart d'entre elles nécessite une symétrie de révolution autour d'un axe contenu dans le plan du détecteur. Généralement, pour des systèmes atomiques, cette symétrie est obtenue grâce à la polarisation du laser. La distribution d'éjection des espèces est souvent dictée par cet axe et les espèces sont alors émises symétriquement selon l'axe de polarisation ou perpendiculairement à cet axe. On s'arrange alors pour que la polarisation du laser soit contenu dans le plan du détecteur. En polarisation

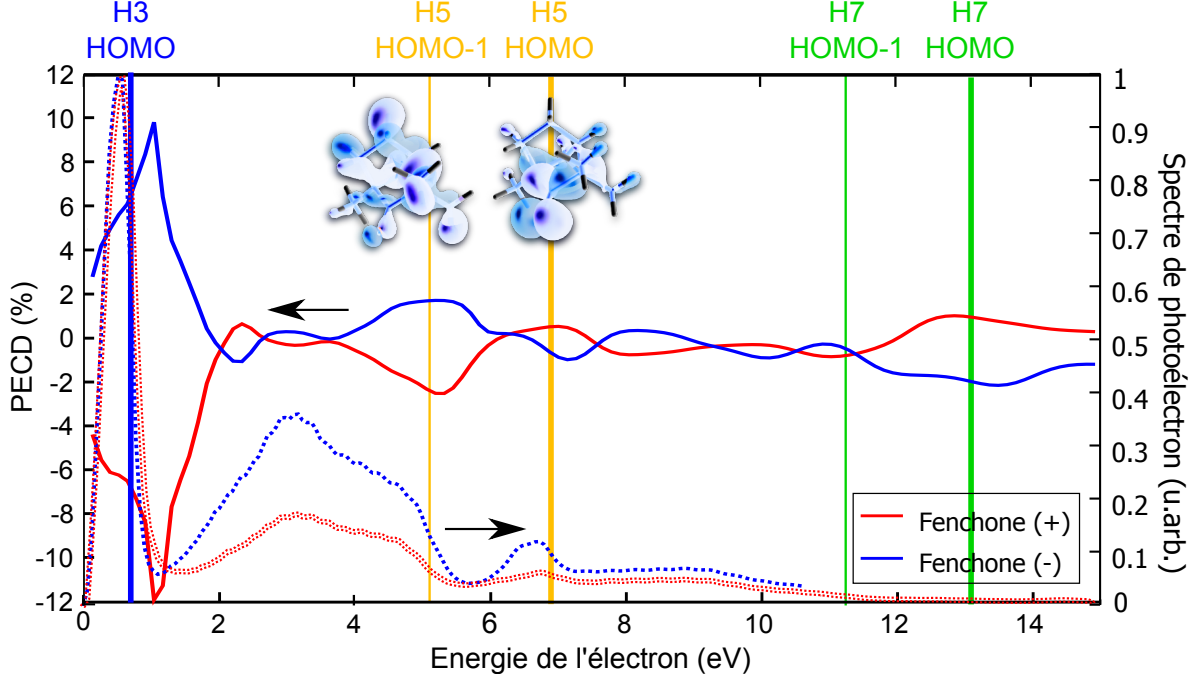


FIGURE 5.23 – Spectre de photoélectron et le DCP, Γ de la fenchone en fonction de l'énergie cinétique de l'électron. À un peu moins de 6 eV, nous voyons la présence d'un dommage sur le détecteur sur le spectre de photoélectrons.

circulaire, cette symétrie est conservée.

En polarisation elliptique, la symétrie de révolution autour de l'axe de propagation du rayonnement est brisée. Or, la symétrie de révolution est une des conditions de la transformée d'Abel. Nous devons alors faire attention aux quantités à inverser. Pour les images inversées que nous présenterons, nous avons considéré que le rayonnement harmonique était quasi circulaire et donc que nous pouvions inverser les images de la même façon qu'avec un rayonnement circulaire. La quantité inversée est alors Γ_{circ} . Des études sont en cours sur les procédures d'inversion à utiliser (il serait plus rigoureux d'utiliser la nouvelle définition Γ_{ell} que nous avons introduit précédemment).

Pbasex est un algorithme d'ajustement sur toute l'image [Garcia 04]. Les données expérimentales sont ajustées par des fonctions gaussiennes centrées autour de quelques pixels (paramètre à définir dans l'algorithme) multipliées par des polynômes de Legendre. Les paramètres d'ajustement donnent alors directement les différents coefficients associés au développement sur la base des polynômes de Legendre. Le bruit est concentré au centre alors que d'autres algorithmes le rejettent en périphérie. Cet algorithme est donc approprié pour les études de chiralité.

L'inversion des images a été réalisée par Gustavo Garcia et Laurent Nahon à l'aide de leur code optimisé et habituellement utilisé pour toutes leurs expériences sur la ligne DESIR du rayonnement synchrotron SOLEIL. Elle reconstruit la distribution tridimensionnelle du nuage électronique créé initialement.

	Orbitale impliquée	S_3/S_0	$b_1(\times 10^{-3})$ harmonique	$b_1(\times 10^{-3})$ synchrotron
H5	HOMO	0.89	4.26 ± 1.68	7 ± 5
	HOMO-1		23.54 ± 2.2	27.5 ± 7.5
H7	HOMO	0.72	11.18 ± 4.33	20 ± 10

FIGURE 5.24 – b_1 mesuré avec la source harmonique et la source synchrotron pour la fenchone. Pour nos résultats, b_1 est divisé par s_3/s_0 mesuré en polarimétrie HHG pour chaque harmonique.

Dans un premier temps, nous avons calibré en énergie le détecteur. Cet ajustement linéaire a été réalisé dans l'argon en polarisation linéaire.

L'intensité totale des spectres de photoélectrons et le DCP sont représentés en figure 5.23. Les données expérimentales sont identiques à celles de la figure 5.21. Le DCP pique à des énergies correspondants à l'ionisation par rayonnement harmonique des deux orbitales de la fenchone : HOMO et HOMO-1. Chose remarquable, la réponse des deux orbitales a des signes opposés et met en évidence le fait que ces mesures de DCP sont extrêmement sensibles à l'orbitale ionisée. De plus, l'orbitale HOMO, ionisée par l'harmonique 3, a un signal de DCP très fort et de signe opposé par rapport aux deux autres harmoniques 5 et 7. Les données présentées correspondent à une acquisition de quinze minutes par hélicité.

Ces premiers résultats démontrent la faisabilité de mesures DCP de haute qualité avec une source harmonique elliptique avec comme avantage majeur de sonder plusieurs énergies d'ionisation en une seule mesure.

De plus, l'équation 5.28 montre que le DCP observé est lié aux paramètres de Stokes et aux coefficients b_j de la molécule. De cette équation, on peut extraire les paramètres liés à la molécule. Le tableau 5.24 regroupe les différentes valeurs de b_1 obtenu de la molécule des fenchones (+) et (-). On suppose que le rayonnement harmonique est parfaitement polarisé, les autres termes liés aux paramètres de Stokes et b_2 sont négligés ($\Gamma = 2b_1 |s_3/s_0|$). Comparons toutes ces observables avec des mesures effectuées sur rayonnement synchrotron par [Powis 08a].

Nous présentons les principaux résultats expérimentaux obtenus par Powis et al. sur la photoionisation de la fenchone par un rayonnement circulaire synchrotron d'énergie de photons 14 eV ou 99 eV de la ligne de faisceau CIPO à ELettra à Trieste en Italie ???. Nous les comparerons à l'étude que nous avons réalisé au CELIA concernant la photoionisation de la fenchone par rayonnement elliptique harmonique.

Synchrotron

L'intensité des spectres de photoélectrons en fonction de l'énergie d'ionisation est représentée en figure 5.25 a). Il est enregistré pour des énergies de photons de 14 eV et 99 eV. La résolution des différents canaux d'ionisation est meilleure à 99 eV, elle est de 100 meV. Le spectre est plus structuré. La distinction du canal d'ionisation lié à la HOMO et à la

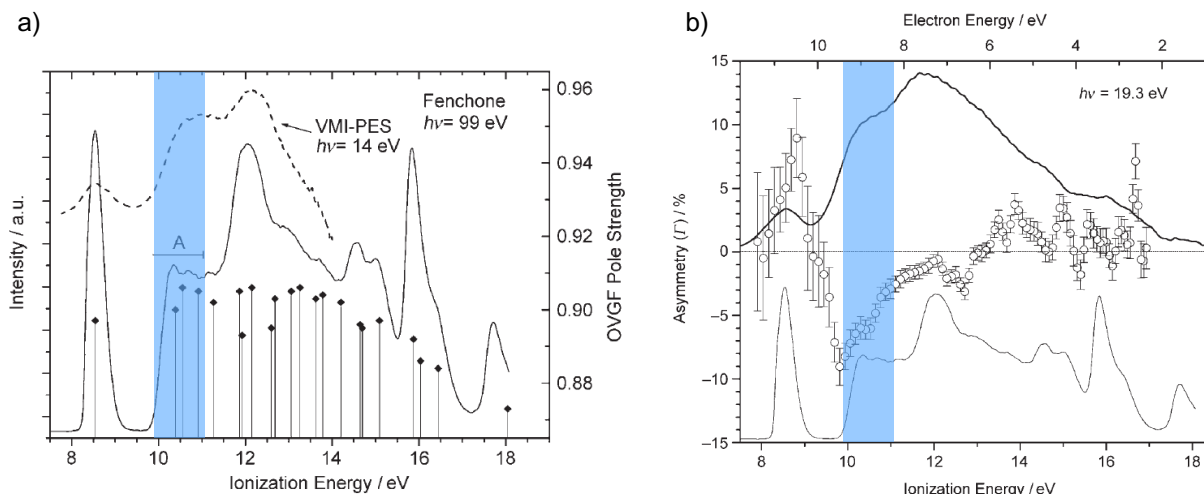


FIGURE 5.25 – Spectre de photoélectrons de la fenchone à 99 eV et à 14 eV, de plus faible résolution pour comparaison. Les lignes verticales représentent les différentes énergies d'ionisation calculées avec un décalage horizontal de -0,35 eV. La région A est marquée par la région bleutée. Figure extraite de [Powis 08a]

région A est visible (zone bleutée). À plus haute énergie, les états sont congestionnés et sont moins discernables. Une analyse effectuée sur une paire d'images prises à deux polarisations différentes pour un seul énantiomère et à une énergie de photon donnée est présentée en figure 5.25 b). L'analyse consiste à reconstruire la distribution initiale tridimensionnelle des électrons éjectés au centre du spectromètre à partir des images projetées enregistrées par le détecteur. L'algorithme d'ajustement utilisé est "pbasex".

La quantité Γ , définie dans l'équation 5.23, est tracée en fonction de l'énergie de l'électron. Plus de 9% d'asymétrie est assigné à l'ionisation de l'orbitale moléculaire : HOMO de la fenchone par l'harmonique 3. L'évolution de cette asymétrie semble être dictée par l'ionisation des orbitales impliquées.

Paramètre b_1 obtenu par ionisation par rayonnement synchrotron

Les paramètres b_1 liés à la molécule sont extraits en utilisant l'équation 5.28. La polarisation circulaire du champ ionisant justifie cette opération. Le paramètre d'asymétrie b_2 est supposé nul. L'ensemble des résultats sont montrés en figure 5.26 a) pour l'orbitale moléculaire la plus haute occupée et b) pour la région A. Les énergies des harmoniques 5 et 7 sont représentées pour comparer avec nos valeurs expérimentales. Les valeurs de b_1 sont à confirmer par d'autres expériences sur synchrotron car il manque des points expérimentaux autour de ces valeurs d'énergie. Les deux mesures dans les deux énantiomères (+) et (-) ne présentent pas un comportement symétriques parfait. Des contributions d'espèces achirales ont rajouté du bruit de fond notamment pour les expériences réalisées avec l'énantiomère (-). Comme le signal est renormalisé par l'intensité totale, le bruit de fond peut artificiellement augmenter les paramètres b_1 liés à la molécule. L'article de Powis et al. présente une comparaison entre ces mesures et une étude théorique. L'accord est modeste entre théorie et expérience.

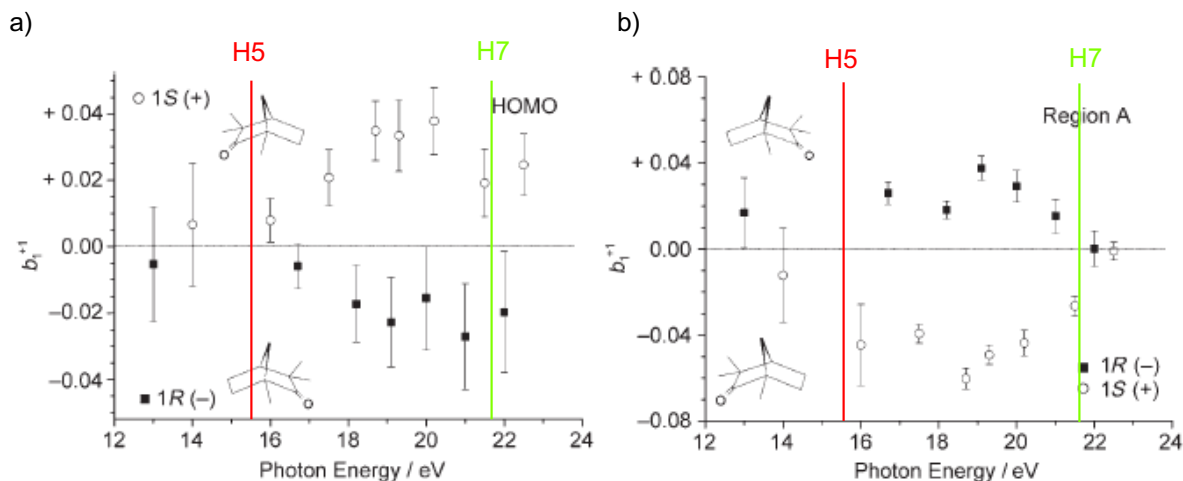


FIGURE 5.26 – b_1 extrait de la définition du DCP de l'équation 5.28 pour l'orbitale moléculaire des fenchones (-) et (+) a) de la HOMO et de la région A en b). Figure extraite de [Powis 08a]

Comparaison harmonique/synchrotron

Le tableau 5.24 regroupe les valeurs de b_1 obtenu sur synchrotron et harmoniques. De manière générale, nos valeurs obtenues sont plus basses que celles obtenues par Garcia et al. mais les deux b_1 observés de plus grande valeurs sont dans les deux cas : HOMO-1 harmonique 5 et HOMO-harmonique 7.

Conclusion et perspectives

Une analyse plus rigoureuse de nos résultats reste à mener. Nous devons définir l'asymétrie Γ comme nous l'avons introduit dans la section précédente : le rapport des images gauche et droite sur l'image linéaire (cf figure 5.29). De cette expression, nous pourrions alors extraire le paramètre b_1 avec moins d'approximations. Les valeurs ainsi obtenues devraient être en meilleur accord avec les calculs théoriques et les résultats obtenus par [Powis 08a]. Cette analyse est à envisager pour de futures expériences et mesures.

D'autres part, il est capital de définir complètement les caractéristiques de notre source XUV femtoseconde polarisé quasi-circulairement. Par le biais de cette expérience, nous confirmons l'état de polarisation elliptique de cette source. Il est maintenant nécessaire de quantifier précisément son degré d'ellipticité et la quantité de lumière dépolarisée, quantités que nous n'avons pas pu mesurer par technique de polarimétrie optique.

Puisque le DCP varie linéairement avec le paramètre s_3 , les propriétés optiques d'une molécule chirale peuvent alors servir comme paramètres de calibration pour remonter aux caractéristiques de la polarisation de la lumière ionisante. En combinant nos résultats à des mesures de calibration sur rayonnement synchrotron d'ellipticité variable à des énergies de photon comparables aux harmoniques, nous serions alors capables de discerner et quantifier les paramètres de Stokes s_3 (circulaire) et s_0^{np} (rayonnement non polarisé) du rayonnement harmonique. Début 2015, une campagne d'expériences est prévue au synchrotron SOLEIL sur la ligne DESIR, pour caractériser la polarisation des harmoniques.

La source harmonique que nous avons réalisée a un fort potentiel pour des études de dichroïsme circulaire de molécules chirales. Cette source est robuste, peu coûteuse et accessible, contrairement à des dispositifs tels les installations à rayonnement synchrotron ou les lasers à électrons libres. La question de l'origine physique de la forte ellipticité des harmoniques a très récemment été résolue : des calculs réalisés par Bernard Pons montrent que l'ellipticité est due à la présence de résonances. En améliorant les conditions de génération, nous pouvons favoriser l'observation de la manifestation du dichroïsme circulaire. Cette source permet alors de sonder des effets d'asymétrie très faibles dans des molécules comme le limonène (décrit dans un prochain paragraphe). Le caractère ultracourt, de l'ordre d'une dizaine de femtosecondes, des harmoniques permet d'envisager l'extension de nos expériences aux études résolues en temps de dynamiques de molécules chirales.

Du point de vue théorique, des modèles classiques et quantiques émergent dans ce domaine et arrive à reproduire certaines caractéristiques des spectres de photoélectrons. Au CELIA, un modèle classique, développé par Bernard Pons simule la photoionisation de la fenchone par rayonnement harmonique. Nous l'avons décrit en introduction de cette partie. Bien que ce modèle nous ait permis de comprendre l'origine physique du DCP, quantitativement les valeurs de DCP obtenues (2,5%) ne sont pas en accord avec celles de l'expérience (9%). On ne reproduit pas non plus les variations oscillantes de DCP en fonction de l'énergie du photon incident ; on obtient une variation monotone décroissant rapidement vers 0 dès lors que l'on s'éloigne significativement du seuil d'ionisation. L'inversion de signe des DCP associés aux orbitales HOMO et HOMO-1 n'est pas vue ; pour la HOMO-1, le DCP classique est toujours quasiment nul, du fait que l'énergie de photon nécessaire pour ioniser HOMO-1 (H5 de 400 nm) est relativement importante. Au-delà de l'utilité d'une analyse classique, il est donc clair qu'une analyse quantitative requiert une approche quantique impliquant les fonctions de diffusion moléculaires et déphasages associés.

5.4 DCP multiphotonique

La source harmonique elliptique que nous avons développé ouvre la voie aux expériences de DCP résolu en temps, à l'échelle femtoseconde. Récemment, une technique alternative est apparue : le DCP par ionisation laser multiphotonique.

Dans cette partie, nous étudierons différents régimes d'ionisation à un photon/ multiphoton et tunnel à l'aide du DCP. Nous étudions l'ionisation de la fenchone et du limonène, dont les spectres d'absorption présentent des caractéristiques communes (résonance autour de 4,2 eV). Dans la suite, nous répondrons à différentes questions : Les distributions angulaires de photoélectrons sont-elles sensibles aux nombres de photons impliqués ? et aux états intermédiaires peuplés ? Peuvent-ils révéler la présence de résonance dans le spectre ? Nous verrons les perspectives d'utilisation du DCP comme sonde.

5.4.1 Les différents régimes d'ionisation

Afin de distinguer l'étude du dichroïsme circulaire dans les spectres de photoélectrons ionisés par rayonnement harmonique, Infrarouge et UltraViolet, nous décrivons dans cette partie les différents régimes d'ionisation que nous pouvons rencontrer. Dans le chapitre 1, nous avons essentiellement discuté du cas du régime tunnel qui intervient dans la génération

d'harmoniques. Cependant, plusieurs régimes d'ionisation existent, en fonction de l'intensité laser et du potentiel d'ionisation de la molécule. Le paramètre de Keldysh $\gamma \propto \frac{\tau}{T_0} \propto \frac{\omega_0}{E} \sqrt{2I_p}$ [Keldysh 65] a été introduit en 1965, pour distinguer ces régimes. Il correspond au rapport entre le temps τ que mettrait un électron à traverser la barrière dans une vision classique et la période d'oscillations du champ électrique T_0 . Il est proportionnel à la pulsation du champ fondamental et à la racine carrée du potentiel d'ionisation et inversement proportionnel à l'amplitude du champ électrique. Le paramètre de Keldysh peut être défini aussi comme $\gamma = \sqrt{I_p/2U_p}$, où U_p est le potentiel pondéromoteur. Il distingue les différents régimes d'ionisation :

- Le régime multiphotonique correspond à des intensités modérées de l'ordre de 10^9 à 10^{13} W/cm² et des hautes fréquences. Le paramètre de Keldysh associé est grand devant 1. L'absorption de plusieurs photons par un atome ou molécule est nécessaire pour ioniser la molécule. Par exemple, l'ionisation de la fenchone par des photons UV, d'énergie 3,1 eV, nécessite que la molécule absorbe au moins trois photons pour acquérir une énergie supérieure à son potentiel d'ionisation (8,7 eV). Pour des photons infrarouge, d'énergie 1,55 eV, il en faut au minimum 6. L'excès d'énergie au dessus du potentiel d'ionisation est restitué à l'électron sous forme d'énergie cinétique. Ces électrons éjectés au dessus du seuil d'ionisation sont appelés des électrons ATI (Above Threshold Ionization).
- À des intensités très élevées, de l'ordre de 10^{14} W/cm², le régime d'ionisation est celui du régime tunnel rencontré dans le processus de générations d'harmoniques avec γ inférieur à 1. Pour des grandes longueurs d'onde, ce régime est favorisé. Des études de dichroïsme circulaire ont été réalisées à 1,8 μ m dans ce régime d'ionisation.
- Pour des intensités très supérieures à 10^{14} W/cm², l'ionisation se produit par suppression de la barrière tunnel. L'éclairement de suppression de barrière dépend du potentiel d'ionisation en puissance quatre. Nous n'étudierons pas ce cas.

5.4.2 Distribution angulaire de spectres de photoélectrons en ionisation multiphotonique

L'étude du DCP peut être étendue au cas multiphotonique. Plusieurs photons d'énergie plus faible sont nécessaires pour ioniser la molécule.

Des travaux ont été réalisés dans ce régime d'ionisation avec des lasers femtosecondes. Les DCP du camphre [Janssen 14] et de la fenchone ont notamment été étudiés à des longueurs d'onde de 400 nm [Lux 12]. La compréhension du processus d'ionisation devient plus difficile. Chaque état intermédiaire excité par les photons peuvent modifier la dynamique d'éjection des électrons. Les premiers photons peuvent peupler des états résonants ou proche du seuil comme les états de Rydberg. Pour un processus d'ionisation à n photons, la distribution angulaire de photoélectrons s'écrit :

$$I_p(\theta) = 1 + \sum_{i=1}^{2n} b_i^{\{p\}} P_i(\cos\theta) \quad (5.32)$$

Le changement de polarisation de gauche à droite provoque des modifications dans l'éq. 5.32. Les ordres pairs restent identiques et les ordres impairs ont des signes opposés.

La différence dans la distribution angulaire mesurée pour deux polarisations et un énantiomère s'exprime comme :

$$I_{diff} = I_{PLG}(\theta) - I_{PLD}(\theta) = I_{+1}(\theta) - I_{-1}(\theta) = \sum_{i=1}^n 2b_{i-1}^{\{+1\}} P_{2i-1} \cos(\theta) \quad (5.33)$$

Pour un processus à n photons, l'ordre impair des polynômes de Legendre peut aller jusqu'à $2n-1$. La distribution angulaire est plus complexe. Tous les angles θ doivent être pris en compte et peuvent montrer une asymétrie dans la distribution. La représentation du dichroïsme circulaire de photoélectrons issus de l'ionisation multiphotonique est toujours exprimée comme la différence des images gauches et droites normalisées par leur demi-somme (équation 5.23). On peut donc quantifier le PECD [Janssen 14].

Au CELIA, nous disposons de sources femtosecondes et de haute énergie. En modifiant légèrement notre dispositif expérimental, nous avons étudié les spectres de dichroïsme circulaire en régime multiphotonique. Nous avons étudié l'ionisation UV et IR dans la fenchone. Plus récemment, une étude à $1,8 \mu\text{m}$ a été faite, nous en discuterons brièvement à la fin de cette section. Une lentille de 50 cm focalise le faisceau laser au niveau du jet de gaz du VMI. Les tensions de focalisation appliquées sont indiquées dans la légende de chaque figure.

En effet, après absorption de deux photons à 400 nm dans la fenchone, l'état intermédiaire peuplé est un état résonant qui est connu pour amplifier le processus d'ionisation. Nous voulons surtout mesurer l'impact des résonances sur le dichroïsme circulaire de spectres de photoélectrons.

L'ionisation multiphotonique avec des photons UV a déjà été étudiée par [Lux 12]. La fenchone est ionisée par trois photons à 398 nm. La largeur à mi-hauteur de l'impulsion UV est de 25 fs. L'ionisation est amplifiée après absorption de deux photons UV due à la présence de résonance (2+1 REMPI). Les spectres de photoélectrons obtenus sont montrés en figure 5.27 a). Les images tridimensionnelles reconstruites à l'aide de Pbasex sont présentées sur la figure 5.27 b). Nous présentons également les coefficients du développement sur une base de polynômes de Legendre. Le polynôme d'ordre 1 (P1) est dominant. La différence des images a d'abord été resymétrisée pour s'affranchir de résidus asymétriques présents dans l'expérience.

Les distributions angulaires résolues par notre dispositif expérimental sont affichées en figure 5.28. À 398 nm, les distributions angulaires au centre sont comparables aux précédents résultats de [Lux 12]. Il s'agit de l'ionisation de l'orbitale moléculaire de la HOMO à trois photons. La distribution est en cosinus, soit P1. Des lobes plus externes, à 45 degrés sont de même signe. Ils sont assignés à l'ionisation par quatre photons, la distribution est en P1-P3.

Nous avons réalisé une étude assez complète en fonction de l'énergie du champ laser entre 30 μJ et 80 μJ où nous voyons que les structures angulaires sont peu affectées (voir figure 5.28). De plus, nous avons enregistré différents spectres en fonction de la longueur d'onde (de 396 nm à 409 nm) pour scanner la résonance. Peu d'effets sont visibles sur le spectre. Cela est probablement dû à la grande largeur spectrale des structures résonantes dans la fenchone. Enfin, notre étude montre la participation de plusieurs orbitales, qui n'avait pas été observée dans les précédents travaux.

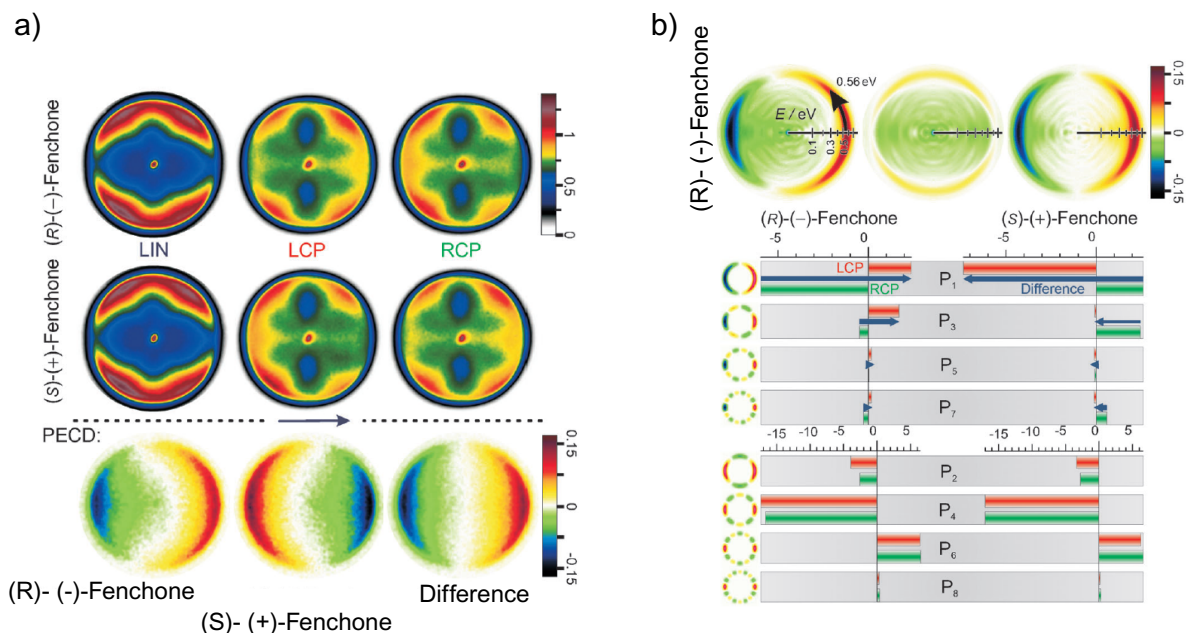


FIGURE 5.27 – a) Distribution angulaire de photoélectrons de la fenchone (+) et (-) pour différentes polarisations : linéaire, circulaire gauche et droite. L’axe de propagation du laser est indiqué. La différence d’images présente une asymétrie avant-arrière dans le spectre. b) Images obtenues après transformée d’Abel inverse. Le maximum de la distribution d’énergie cinétique des électrons est à 0,56 eV. Le coefficient dominant est b_1 associé au polynôme d’ordre 1.

5.4.3 Étude du limonène

Il semble que le DCP de la fenchone soit insensible à la longueur d’onde du VUV. Typiquement, nous avons scanné de 396 nm à 409 nm, soit un intervalle de 13 nm. Nous avons effectué cette étude pour un autre système chiral, le limonène. Bien que les deux spectres d’absorption de ces systèmes chiraux présentent des similitudes, montrés en 5.29 a) et d). la spectroscopie du limonène semble plus favorable pour sonder la présence de résonance en UV. Les niveaux de Rydberg atteints lors du processus d’ionisation multiphotonique sont montrés en figure 5.29 c). La résonance du limonène est décalée davantage vers les faibles énergies. Des grandes longueurs d’onde, vers 409 nm ioniseront peu les états résonants (ces longueurs d’onde atteignent le front montant de la résonance). À courte longueur d’onde, des états intermédiaires, plus hauts en énergie sont peuplés. Typiquement, les états intermédiaires atteints par un champ de longueur d’onde 396 nm sont au centre de la bande spectrale résonante. Les orbitales moléculaires ionisées dans le limonène peuvent être l’orbitale HOMO 2π ou la HOMO π . Les transitions possibles sont assignées en figure 5.29 a) pour la HOMO 2π et b) HOMO 1π . À partir de 6 eV, des états de Rydberg de la couche 3s peuvent être peuplés depuis HOMO. Les transitions électroniques possibles de la HOMO 1π démarrent vers 6,4 eV. En figure 5.29 c), nous avons marqué les énergies associées à l’absorption de deux photons UV pour différentes longueurs d’onde du champ fondamental. Dans cette région d’énergie, on peut distinguer différents quanta vibrationnels. L’un est appelé ν_A , de quantum d’énergie 172 meV. L’autre est ν_B , de quantum d’énergie 86 meV,

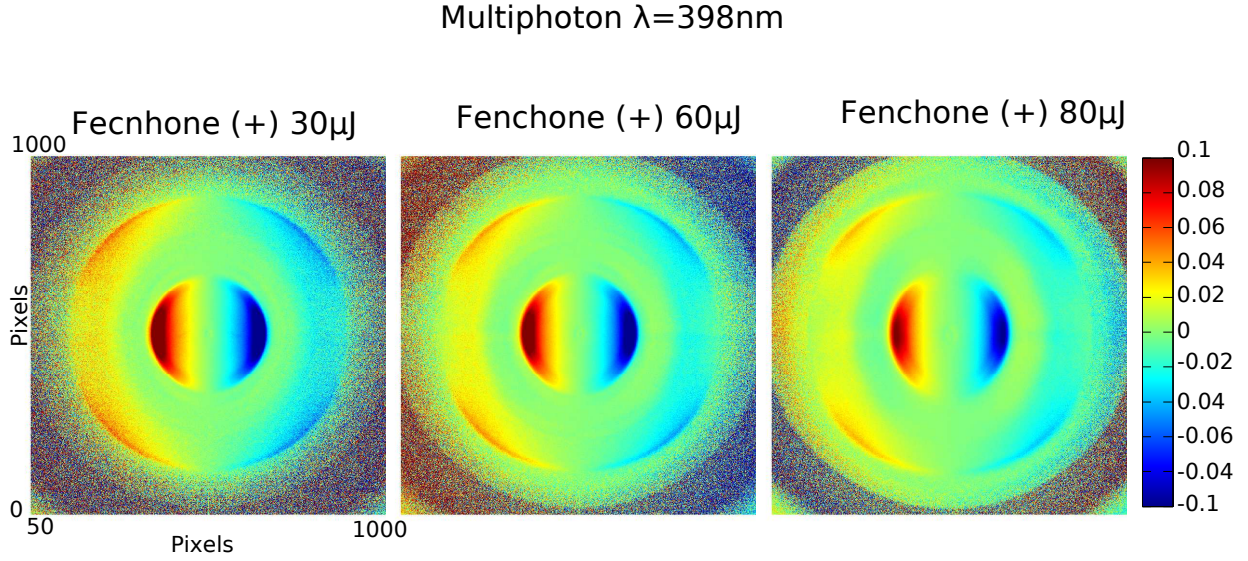


FIGURE 5.28 – DCP de la fenchone ionisée par un champ UltraViolet d'intensité variable a) 30 μJ b) 60 μJ et c) 80 μJ et de longueur d'onde 398nm. Les tensions appliquées au repeller et à l'extracteur sont respectivement de -2500V et -1830V. Les énergies cinétiques des électrons sont entre 0 et 7 eV.

il se construit sur l'état ν_A . Les deux autres sont le quantum ν_C avec 206 meV d'énergie et $\nu_D = 351$ meV. La position énergétique des quanta de vibrations ν_C semblent correspondre aux décrochages observés dans le spectre d'absorption. Il s'agit du mode d'élongation de la liaison double C-C du groupe vinyle mélangé à une déformation symétrique de l'angle H-C-H. Lors de l'ionisation multiphotonique du limonène à 396 nm, ces quanta vibrationnels ν_C vont être peuplés.

Le dichroïsme circulaire de spectres de photoélectrons est montré en figure 5.30 pour une longueur d'onde au voisinage de 401 nm. La limonène (-) en a) et (+) en b) sont miroirs l'une de l'autre, ce qui confirme de nouveau notre procédure de resymétrisation des images. L'asymétrie est plus faible, de l'ordre de 2%. Notre dispositif expérimental, basé sur un spectromètre imageur de vecteurs vitesse couplé à des sources lasers femtosecondes, est donc extrêmement sensible à la chiralité.

La présence de la résonance se manifeste par un signal total fort pour $\lambda = 396$ nm, proche de la résonance et faible pour une longueur d'onde de 409 nm. Cette manifestation se voit très bien sur les spectres bruts enregistrés en figure 5.31. En effet, la présence de résonance dans le spectre est connue pour amplifier le processus d'ionisation. L'asymétrie a un comportement opposé : Le DCP est plus fort loin de la résonance et seulement de 2% proche de la résonance. Il semble que la présence de résonance, finalement, défavorise l'effet du dichroïsme dans le limonène. Les distributions angulaires du DCP ne semblent pas changer de 396 nm à 409 nm. En conclusion, les effets de résonance augmentent le signal total des spectres de photoélectrons mais n'augmentent pas la manifestation du dichroïsme circulaire.

Avec un tel dispositif, de nouvelles perspectives d'études plus avancées sont envisageables. Des mesures résolues en temps permettraient de coupler l'étude du DCP aux

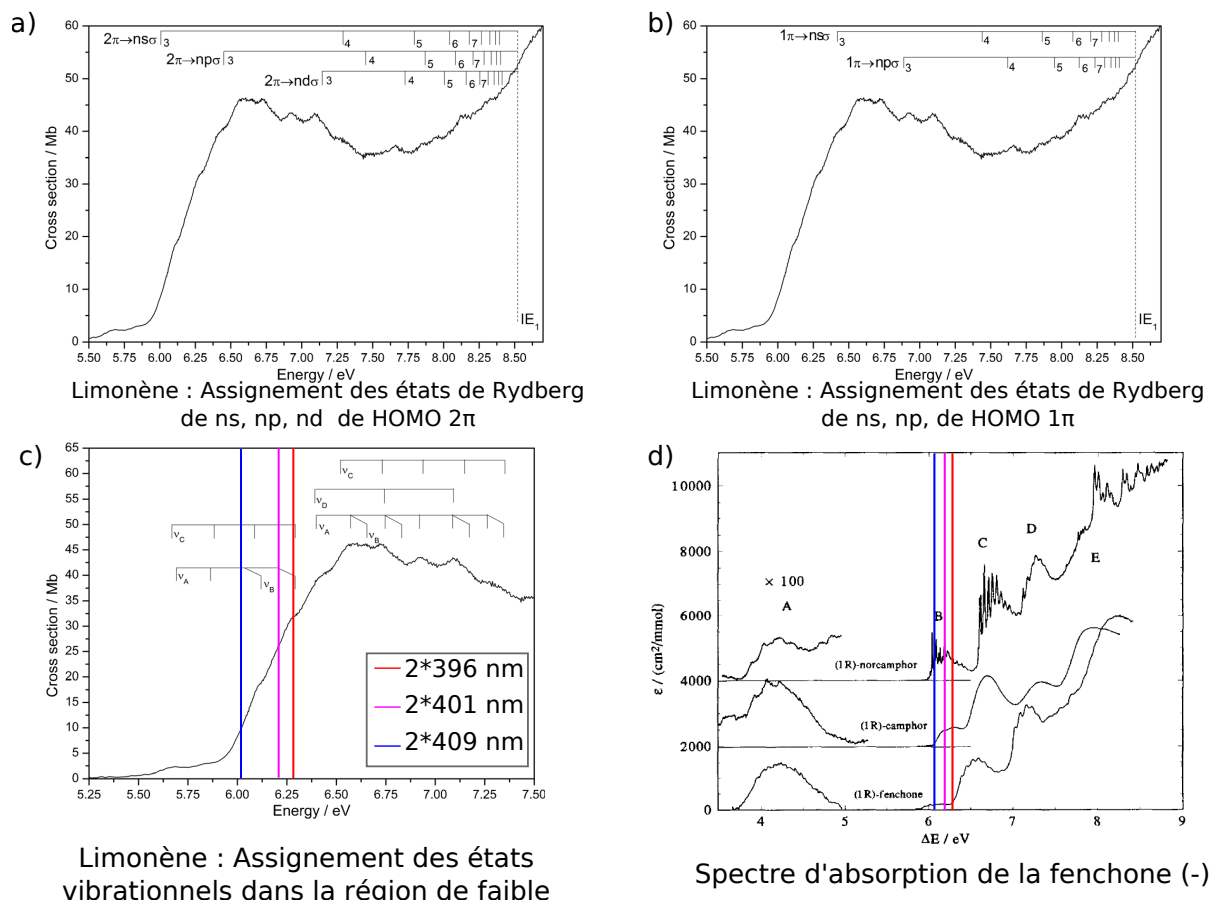


FIGURE 5.29 – Spectre d’absorption du limonène a) pour la HOMO 2π b) pour la HOMO 1π c) assignements des états vibrationnels dans le limonène entre 5,25 eV et 7,5 eV. d) Spectre d’absorption de la fenchone [Smialek 12].

phénomènes de résonance. Notamment, une des mesures envisageables serait d’ioniser la molécule de limonène en régime multiphotonique par deux champ ionisant UV d’intensité modérée et contrôlé en polarisation. La détection de l’asymétrie dans les spectres de photoélectrons pourrait alors répondre aux théories multiples proposées jusqu’à présent. En discernant le DCP obtenu par absorption de deux photons linéaires et d’un dernier circulaire et de deux photons circulaires et d’un dernier linéaire, nous serions capables d’expliquer quelle transition électronique est responsable du dichroïsme circulaire. Depuis, des calculs ont été effectués par Bernard Pons du CELIA et des mesures ont été réalisés au CELIA, l’interprétation n’est pas si simple.

5.4.4 Étude de la Fenchone ionisé par un champ Infrarouge

Après avoir mesuré le DCP résultant de l’ionisation par un photon XUV ou trois photons UV, nous avons poursuivi ces expériences en étudiant le DCP en régime multiphotonique infrarouge.

Nos images, montrées en figure 5.32, montrent les distributions angulaires de photoélec-

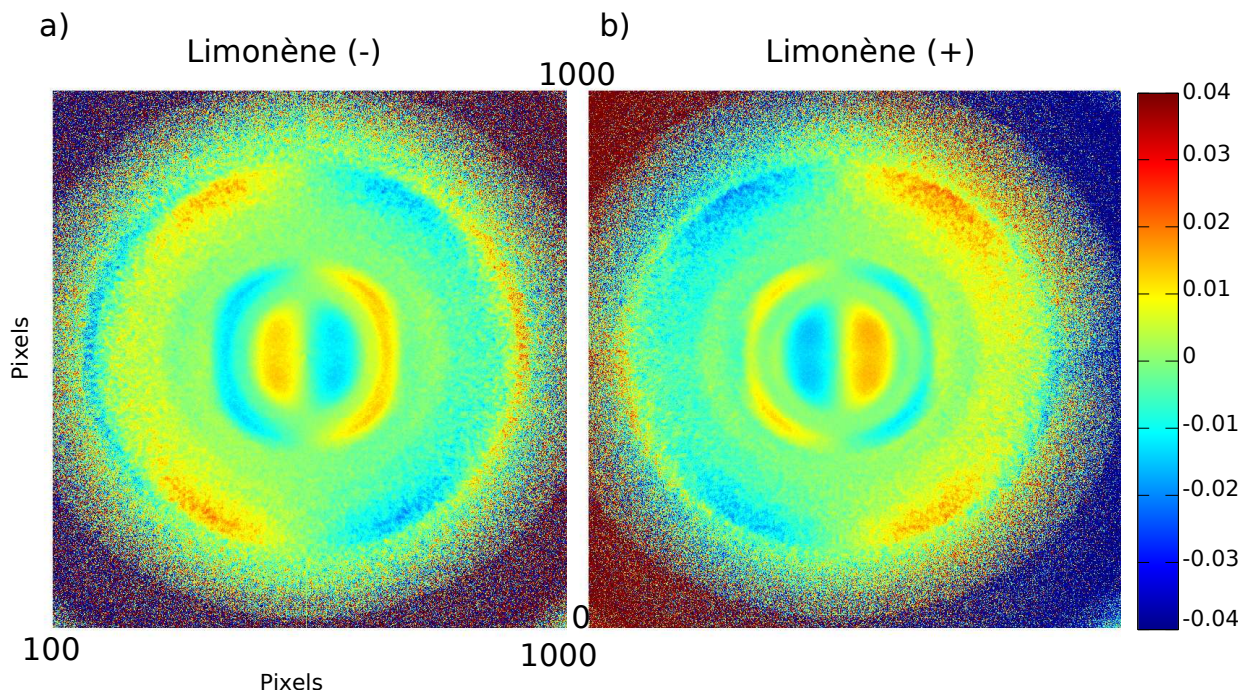


FIGURE 5.30 – DCP de la limonène ionisé par un champ de même intensité ($30 \mu\text{J}$) et de longueur d'onde a) 402 nm (-) et b) 400,8 nm (+)

trons ionisés par 6 photons (ce sont les électrons de faibles énergies, au centre de l'image) jusqu'à 10 photons (ces électrons ont une grande énergie cinétique et sont localisés sur des anneaux externes de l'image). Au centre, une structure en polynôme d'ordre 3 est très marquée avec six lobes. Aux grandes énergies, une succession de lobes à 45 degrés est visible. Dans la zone intermédiaire, une structure le long de l'axe laser et de signe opposé est visible. Les électrons ATI de grande énergie cinétique, montrent aussi une asymétrie de signature chirale dans le DCP. L'ionisation par des photons infrarouges révèle une sensibilité du DCP avec l'intensité. À haute intensité, il se produit une transition du régime d'ionisation multiphotonique au régime tunnel. C'est pourquoi, les structures chirales à $85 \mu\text{J}$, en figure 5.32 c), sont différentes. En régime multiphotonique, l'asymétrie, en IR, gauche-droite est environ de 6 – 8%, cette valeur décroît en régime tunnel (cf figure 5.32 c)), les distributions angulaires pour ces deux régimes d'ionisation sont également différentes. Le DCP est donc sensible au régime d'ionisation.

5.4.5 Perspectives : étude de l'ionisation de la fenchone/limonène en régime tunnel

L'étude du dichroïsme de photoélectrons en régime d'ionisation tunnel à 1850 nm permettrait de sonder la réponse des systèmes chiraux à des processus d'ionisation proche du régime tunnel présent dans la génération d'harmoniques. Une première campagne d'expériences a été menée portant sur l'ionisation de la fenchone. Les spectres de photoélectrons ATI sont très structurés en polarisation linéaire (fig. 5.33 a)) et ces structures disparaissent en polarisation circulaire (fig. 5.33 b)). La principale difficulté est d'adapter le montage et

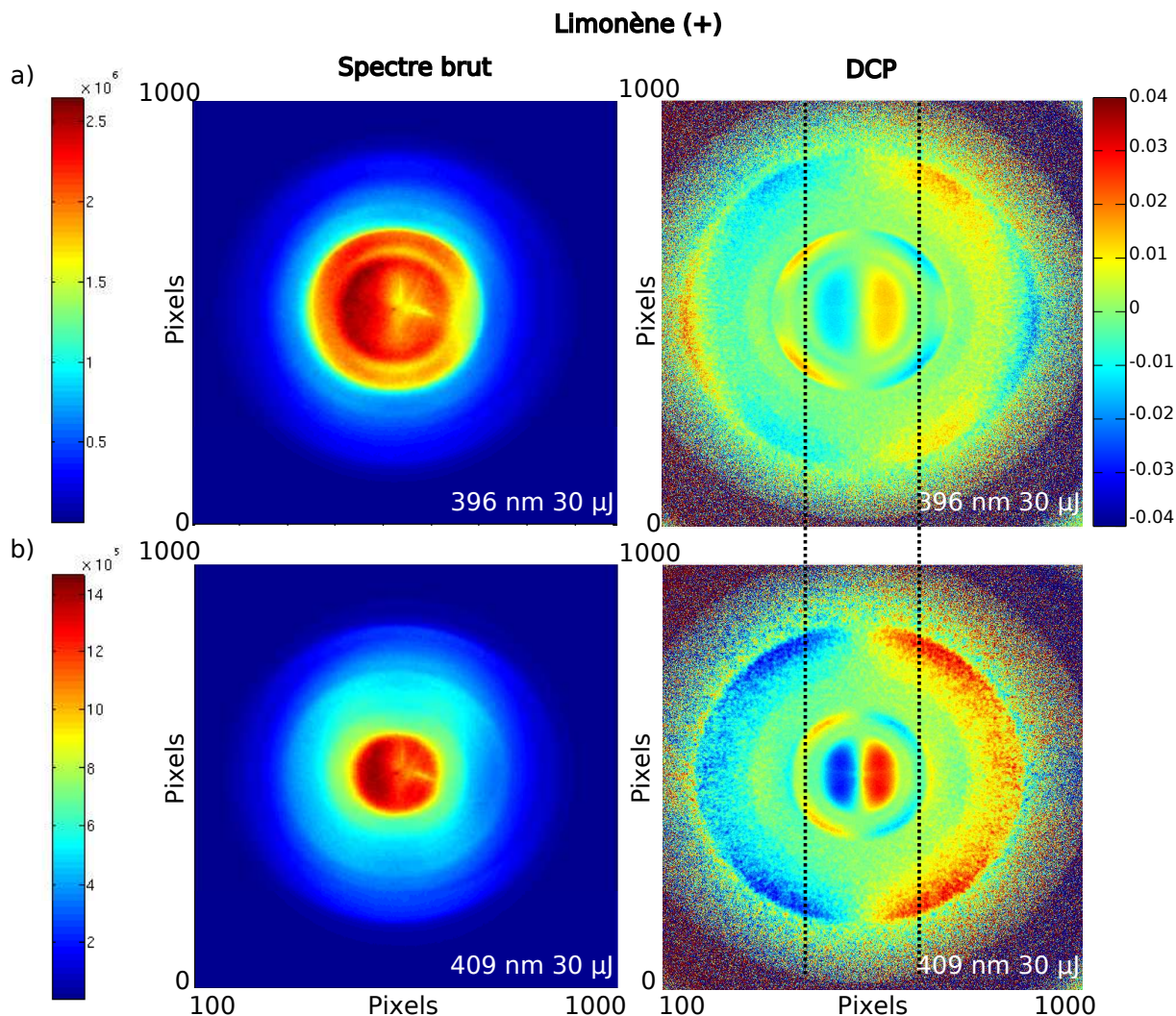


FIGURE 5.31 – Spectre brut de photoélectrons et DCP de la limonène (+) ionisé par un champ de même intensité ($30\mu\text{J}$) et de longueur d’onde a) 396 nm et b) 409 nm . Les lignes verticales correspondent à la position sur le détecteur de photoélectrons émis suite à l’absorption de 4 photons à 409 nm .

les optiques au rayonnement Infrarouge lointain car la largeur spectrale des impulsions laser est très importante. Pour le futur, il est nécessaire que nous nous munissions de lame quart d’onde large bande. Nous avons tout de même déjà obtenu des résultats préliminaires, qui sont montrés sur la figure 5.34. Le DCP est très faible et assez uniforme.

5.5 Conclusion et Perspectives

Nous avons réalisé une source XUV quasi circulaire, cohérente, ultracourte et brillante (2×10^6 photons par impulsion). Nous avons proposé un dispositif expérimental peu encombrant, facilement réalisable et permettant d’étudier les propriétés des molécules chirales avec une bonne résolution temporelle, à l’échelle femtoseconde.

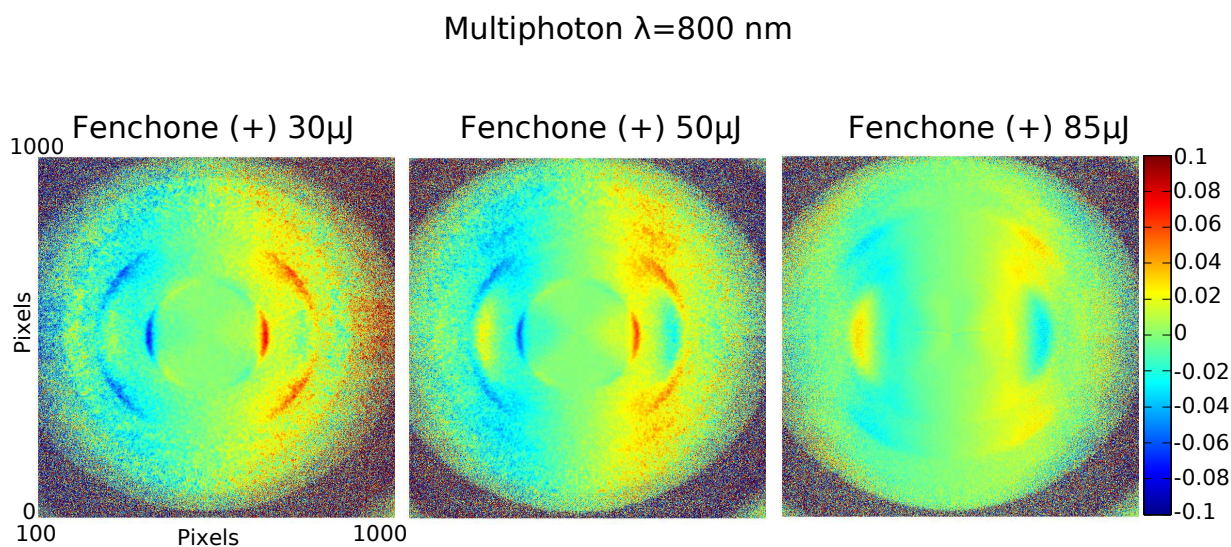


FIGURE 5.32 – DCP de la fenchone en fonction de l'énergie IR. Les tensions appliquées sont de -2500V pour le Repeller et de -1830V pour l'extracteur. Le régime d'ionisation multiphotonique devient un régime tunnel pour de hautes intensités.

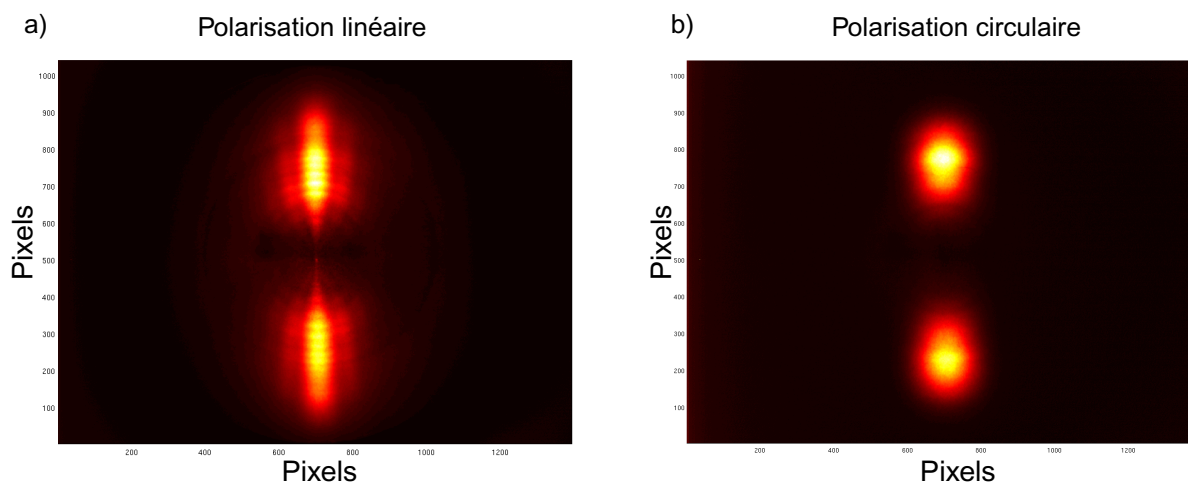


FIGURE 5.33 – Distribution angulaire de photoélectrons obtenue par ionisation tunnel avec un champ incident de longueur d'onde 1850 nm a) en polarisation linéaire b) en polarisation circulaire.

Les nombreux résultats déjà obtenus sont concluants et l'adaptation de l'analyse des spectres de photoélectrons au cas d'une polarisation elliptique est encourageant pour l'étude de nombreuses molécules. La campagne d'expériences au synchrotron SOLEIL, prévue au début de l'année 2015, sur la ligne DESIR permettrait de caractériser complètement la polarisation de cette source. L'étude du dichroïsme circulaire de photoélectrons a révélé sa sensibilité aux orbitales moléculaires ionisées et même aux états vibrationnels peuplés, aux

phénomènes de résonance et aux régimes d'ionisation. L'émergence de modèles théoriques permet de comprendre certains de ces phénomènes. Avec ces nouvelles sources harmoniques, nous apportons de nouveaux champs de recherche notamment en ce qui concerne des études résolues en temps.

De plus, nous avons mené une étude complète en fonction du régime d'ionisation : ionisation à un photon XUV, 3 photons UV, 6 photons IR et en régime tunnel. La figure 5.34 montre ces multiples mesures obtenues pour la fenchone. Ces études sont complémentaires et apportent chacune des informations différentes : effets de résonance, sensibilité aux orbitales, révélation du mécanisme d'ionisation tunnel qui est la première étape du processus de génération d'harmoniques...

Des études pompe-sonde révéleraient des mécanismes temporels liés au processus de dichroïsme circulaire. Une expérience de type RABBITT couplée à des mesures de spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire peut apporter des informations dynamiques à l'échelle attoseconde des phases d'ionisation des différentes orbitales ionisées de molécules chirales. Ces expériences sont actuellement en cours. De plus, certaines molécules achirales soumises à une excitation ont la propriété de devenir chirales. Grâce à la résolution temporelle des harmoniques, l'étude de diverses propriétés chirales transitoires dans ces molécules est envisageable.

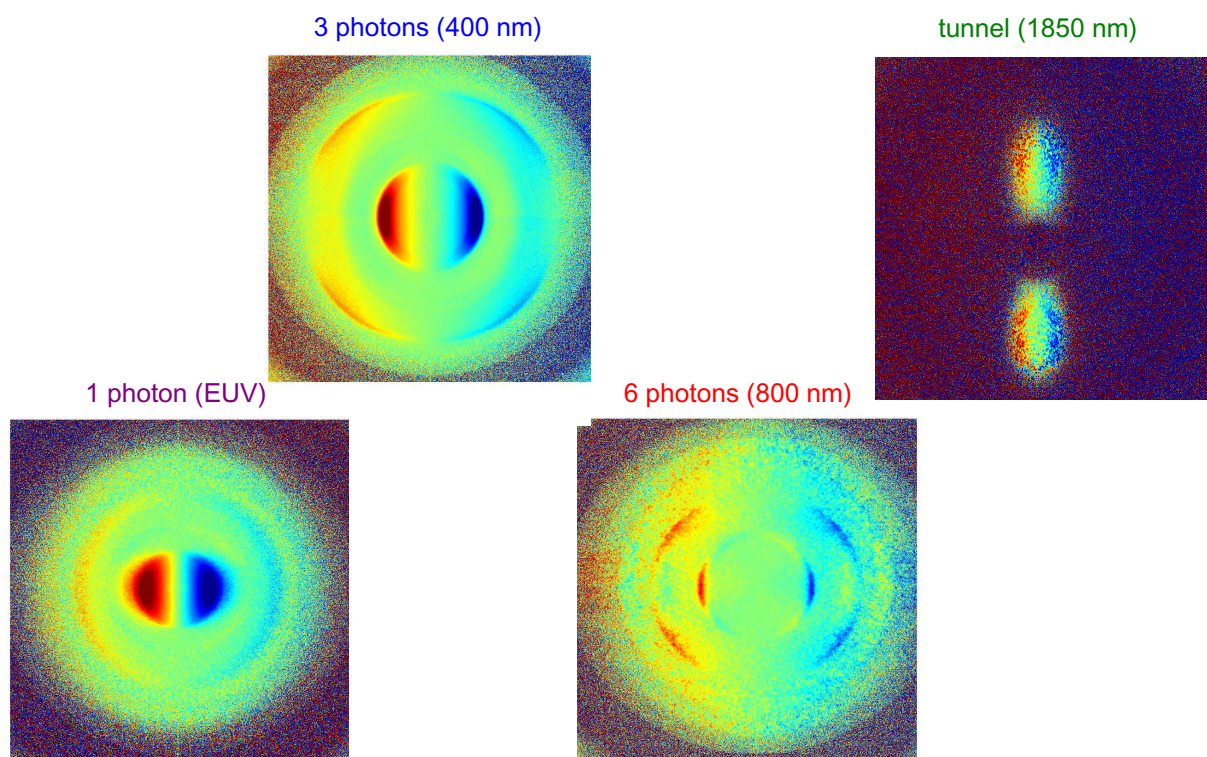


FIGURE 5.34 – Étude complète de la photoionisation de la fenchone pour différents régimes d'ionisation : à 1 photon XUV, 3 photons UV, 6 photons IR et en régime tunnel.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Durant ces trois années de thèse, nous avons entre autre poursuivi des études structurales de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d’harmoniques d’ordre élevé. Actuellement, les techniques expérimentales mises en oeuvre pour ces études permettent de mesurer de plus en plus de caractéristiques du signal harmonique comme le spectre, la polarisation, la direction d’émission et la phase de l’émission harmonique. Ces mesures, complétées par des résultats théoriques, permettent de comprendre et d’identifier le rôle des structures des orbitales dans le processus de génération d’harmoniques ou encore l’implication de phénomènes de résonance dans les systèmes étudiés.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié principalement l’argon comme système atomique. Tout d’abord, dans le chapitre 1, nous avons étudié des structures spatio-spectrales, que nous attribuons à des modulations de phase des trajectoires longues. D’autres structures annulaires ont été identifiées et seules celles de l’harmonique 17 semblent être sensibles à l’ellipticité du champ générateur. Ces modulations semblent être liées à la présence de résonances dans le continuum de l’argon à cette énergie. Des petits systèmes moléculaires, comme N_2 et CO_2 , ont été étudiés. La présence d’une résonance de forme dans N_2 est confirmée par les mesures expérimentales et les résultats théoriques. La participation de différents canaux d’ionisation suivant l’angle d’alignement moléculaire dans CO_2 a été identifiée par les mesures d’intensité et de phase harmonique et se vérifie avec les calculs théoriques.

Nous avons alors ensuite utilisé le rayonnement harmonique pour des études résolues en temps de dynamiques moléculaires.

Au début de cette thèse, la spectroscopie harmonique était déjà un domaine actif dans l’étude des dynamiques (électronique, rotationnelle, vibrationnelle...) de systèmes moléculaires. L’objectif était alors de comprendre et de maîtriser au mieux le mécanisme de génération d’harmoniques dans le cas de systèmes moléculaires polyatomiques afin d’interpréter convenablement les dynamiques moléculaires initiées. Diverses techniques expérimentales ayant fait leurs preuves pour l’étude de systèmes atomiques ou de petits systèmes moléculaires, l’idée est alors de mettre en oeuvre ces techniques pour des systèmes moléculaires plus complexes. Dans le but de converger vers une interprétation satisfaisante des signaux harmoniques enregistrés, nous avons mesuré le plus de caractéristiques possibles du rayonnement harmonique.

Dans le chapitre 2, avec l’étude des dynamiques vibrationnelles de N_2O_4 par spectroscopie harmonique, nous avons complété et approfondi les précédents travaux qui avaient été réalisés ([Li 08], [Spanner 12], [Le 12]).

Tout d’abord, nous avons décrit l’excitation par Diffusion Raman Stimulée Impulsionnelle qui décrit l’interaction du système avec l’impulsion pompe et l’effet de l’impulsion

sonde (de génération d'harmoniques) lors de son interaction avec le système sondé.

Puis, nous avons mesuré l'effet de l'impulsion sonde sur la dynamique initiale en utilisant les propriétés de la génération d'harmoniques (dérive de fréquence linéaire). Une nouvelle technique d'analyse a été ainsi développée. L'utilisation de techniques expérimentales, comme la génération d'harmoniques à deux couleurs a permis de mesurer deux composantes du dipôle harmonique. Le signal des harmoniques paires oscille en opposition de phase lorsque les polarisations des champs électriques pompe et sonde sont orthogonaux. Cela pourrait être la manifestation d'un deuxième canal d'ionisation B_{2g} ou bien une réponse différente du moment dipolaire harmonique sensible à l'alignement moléculaire.

Des déphasages dans les modulations temporelles du signal entre harmoniques ont été observés et ont posé la question de l'influence de la dynamique de l'ion sur l'intensité et la phase de l'émission harmonique. Alors que la molécule est constituée de noyaux relativement lourds, une dynamique nucléaire significative se déroule dans l'ion à l'échelle attoseconde entre ionisation et recombinaison. Cette dynamique dépend de la géométrie de la molécule, et donc du délai pompe-sonde. Ces résultats, montrant l'influence de la dynamique vibrationnelle femtoseconde de la molécule à l'état neutre sur la dynamique vibrationnelle attoseconde de l'ion, sont particulièrement inattendus et intéressants. Ils illustrent la richesse et la sensibilité de la spectroscopie harmonique. Il serait alors intéressant de confronter ces résultats théoriques à des résultats expérimentaux. De futures expériences devraient être réalisées au CELIA dans ce but.

Nous avons ensuite étendu ces études aux cas de molécules polyatomiques non linéaires et non alignables, comme SF_6 . Le chapitre 3 correspond à l'étude de la génération d'harmoniques dans des molécules de SF_6 non excitées, où plusieurs techniques sont employées pour identifier les canaux d'ionisation impliqués dans le mécanisme de génération d'harmoniques.

Les mesures en covariance

Pour la molécule de SF_6 , plusieurs canaux d'ionisation sont proches en énergie et pourraient être accessibles lors de l'ionisation en champ fort. Ils sont au nombre de quatre, nommés : X (15,7 eV), A (16,9 eV), B (17,2 eV) et C (18,3 eV). Comme les pics dans le spectre ATI sont espacés en énergie d'un photon laser, des études en fonction de la longueur d'onde ont permis de confirmer la présence de ces canaux d'ionisation. Des calculs de section efficace de photoionisation ont montré que les canaux A et C, plus profonds en énergie ont une section efficace de photoionisation plus élevée que les autres canaux.

Aujourd'hui, les analyses sur les résultats CRATI (Channel Resolved Above Threshold Ionization) continuent. Certains fragments, comme SF_4^+ et SF_3^+ , sont issus majoritairement des canaux d'ionisation A et B. L'étude de ces fragments en fonction de l'éclairement laser peut apporter plus d'informations sur la réponse de ces canaux d'ionisation qui présentent des phénomènes de résonance de forme.

Les mesures de spectre harmonique

Le spectre harmonique généré dans SF_6 révèlent un minimum autour de 26 eV. Un modèle simple de génération d'harmoniques a montré que ce minimum était lié à une transition des canaux d'ionisation dominants dans le mécanisme de génération de la HOMO-3 (canal d'ionisation C) pour les ordres harmoniques faibles vers la HOMO-1 (canal d'ionisation A) pour des harmoniques au dessus de l'ordre 17.

Les mesures de polarimétrie optique

Ces mesures montrent une variation spectaculaire de la polarisation de part et d'autre de ce minimum ce qui corrobore l'implication de plusieurs orbitales dans le processus de génération et d'une transition de l'orbitale dominante. Comme perspective, il est intéressant de reproduire ces mesures à différentes longueurs d'onde de génération. Cela change la trajectoire de l'électron dans le continuum et peut modifier les angles de polarisation du spectre harmonique observé.

De plus, l'harmonique 15 présente une très forte ellipticité atteignant 80 % au voisinage de cette transition, résultat assez surprenant. De récents calculs, effectués dans le groupe par Bernard Pons, montrent que les effets de résonance, présents à ces énergies sont responsables de la forte ellipticité du rayonnement harmonique.

Les mesures RABBIT

Elles donnent accès à la phase de ces canaux d'ionisation avec un comportement singulier du pic satellite 16, encodant la réponse simultanée des deux canaux A et C.

Dans le chapitre 4, nous avons alors étendu cette étude en effectuant des mesures dynamiques de SF₆, rajoutant un degré de liberté supplémentaire (nucléaire). La géométrie de la molécule peut être modifiée en initiant des mouvements nucléaires, ce qui change inévitablement les structures spatiales de chaque orbitale impliquée dans le mécanisme de génération et peut perturber les contributions relatives des différents canaux d'ionisation. A l'aide de mesures de spectroscopie harmonique, nous pouvons mesurer ces modifications. L'excitation moléculaire peut être résolue en étudiant la réponse temporelle du signal harmonique.

Grâce aux études réalisées sur les dynamiques vibrationnelles de SF₆, nous sommes en mesure de proposer deux techniques expérimentales, qui avaient déjà été développées auparavant, comme des outils fiables pour l'étude de systèmes moléculaires polyatomiques complexes. Chacune d'elles a ses avantages :

- La technique du réseau transitoire d'excitation consiste à moduler spatialement l'excitation induite par les impulsions pompes. En champ lointain, les harmoniques sont diffractées par ce réseau d'excitation. Dans les ordres de diffraction, le contraste signal utile sur bruit est augmenté. Le signal harmonique diffracté encode alors des informations liées à la dynamique initiée et résolues avec un meilleur contraste. La spectroscopie de réseau transitoire est sensible à la phase harmonique mais l'analyse est non triviale car la phase est extraite de l'intensité du signal. Cette technique interférométrique a prouvé sa capacité à révéler les dynamiques vibrationnelles du monomère et du dimère de SF₆.
- La génération d'harmoniques à partir de deux sources séparées spatialement, permet d'accéder en une seule mesure à deux observables complémentaires : l'intensité harmonique et la phase harmonique. Avec cette approche, nous accédons directement à la phase harmonique qui est généralement non mesurable avec des techniques spectroscopiques conventionnelles. Cette dernière apporte des informations complémentaires par rapport aux mesures de l'intensité harmonique. Elle est gouvernée majoritairement par les variations du potentiel d'ionisation lors des mouvements nucléaires et est aussi moins sensible aux fluctuations d'intensité laser. Nous avons pu ainsi mieux résoudre les multiples modes de vibration.

Nous avons alors révélé :

- des dynamiques lentes (comme celles des dimères) par une analyse de Gabor.
- des dynamiques rapides au moyen de l'analyse SEDF : la spectroscopie encodée dans la dérive de fréquence. La dynamique du système moléculaire est résolue sur une quinzaine de femtosecondes.

Le nombre important de résultats et de données expérimentales enregistrées nous ont permis de dégager un certain nombre d'observations. A l'aide de ces techniques interférométriques, nous avons observé la réponse des différents canaux d'ionisation impliqués dans la génération d'harmoniques via une excitation vibrationnelle en mesurant les réponses du signal harmonique en phase et en amplitude. En conclusion, les modes dominant l'intensité harmonique changent suivant l'ordre harmonique. Une transition est visible autour de l'harmonique 17, comme pour SF₆ statique et peut être la manifestation d'un changement des canaux d'ionisation impliqués dans le processus de génération. Ces mesures semblent en accord avec les signaux d'ionisation calculés pour chaque canal d'ionisation en fonction de la géométrie de la molécule. La mesure de la phase harmonique apporte des informations complémentaires : quel que soit l'ordre harmonique, le mode dominant est le mode de période vibrationnelle la plus courte, le mode à 775 cm⁻¹. Pour le moment, nous n'avons pas interprété l'origine de ce comportement. Nous aurions besoin de simulations complètes de génération d'harmoniques, incluant les différents canaux d'ionisation impliqués dans la génération d'harmoniques dans SF₆, qui sont bien souvent complexes. Grâce à ces travaux, de nombreuses caractéristiques de la génération d'harmoniques ont été extraites dont les valeurs sont robustes. Les théoriciens ont alors à leur disposition de nombreuses observables mesurées auxquelles ils peuvent rattacher et confronter leurs résultats théoriques. Plus généralement, alors que l'identification des canaux en spectroscopie harmonique a jusqu'ici largement reposée sur l'alignement moléculaire (excitation rotationnelle), ces travaux montrent qu'il est possible d'utiliser l'excitation vibrationnelle. Ce résultat est important car il est plus largement applicable à des systèmes moléculaires polyatomiques ne pouvant être alignés.

Dans le cinquième et dernier chapitre de cette thèse, nous avons utilisé la forte ellipticité des harmoniques générées dans SF₆ (80%) pour réaliser une source XUV quasi circulaire, cohérente, ultracourte et brillante (2×10^6 photons par impulsion). Nous avons ainsi proposé un dispositif expérimental peu encombrant et facilement réalisable pour produire de telles sources. Nous avons pu étudier les propriétés de molécules chirales comme la fenchone. Le rayonnement harmonique quasi circulaire a alors servi de source XUV pour ioniser ces molécules chirales. A l'aide d'un spectromètre imageur de vecteurs vitesse, nous avons alors pu enregistrer les distributions angulaires des spectres de photoélectrons.

Les nombreux résultats déjà obtenus sont concluants et l'adaptation de l'analyse des spectres de photoélectrons au cas d'une polarisation elliptique est encourageant pour l'étude de nombreuses molécules chirales. La campagne d'expériences au synchrotron SOLEIL, prévue au début de l'année 2015, sur la ligne DESIR permettrait de caractériser complètement la polarisation de cette source. L'étude du dichroïsme circulaire de photoélectrons a révélé sa sensibilité aux orbitales moléculaires ionisées et même aux états vibrationnels peuplés, aux phénomènes de résonance et aux régimes d'ionisation. L'émergence de modèles théoriques permet de comprendre certains de ces phénomènes. Avec ces nouvelles sources harmoniques, nous apportons de nouveaux champs de recherche notamment en ce qui concerne des études résolues en temps. Dans le futur, des études pompe-sonde pourraient révéler des

mécanismes temporels liés au processus de dichroïsme circulaire. Une expérience de type RABBITT couplée à des mesures de spectres de photoélectrons de dichroïsme circulaire peut apporter des informations dynamiques à l'échelle attoseconde des phases d'ionisation des différentes orbitales ionisées de molécules chirales. Ces expériences sont actuellement en cours. De plus, certaines molécules achirales soumises à une excitation ont la propriété de devenir chirales. Grâce à la résolution temporelle des harmoniques, l'étude de diverses propriétés chirales transitoires dans ces molécules est envisageable.

Nous avons aussi mené une étude complète en fonction du régime d'ionisation : ionisation à un photon XUV, 3 photons UV, 6 photons IR et en régime tunnel. Ces études sont complémentaires et apportent chacune des informations différentes : effets de résonance, sensibilité aux orbitales, révélation du mécanisme d'ionisation tunnel, qui est la première étape du processus de génération d'harmoniques... Depuis la fin de cette thèse, des études résolues en temps en régime multiphotonique ont été réalisées au CELIA. Les analyses sont en cours mais sont prometteuses et montrent la réalisation d'expériences de dichroïsme circulaire de photoélectrons résolues à l'échelle femtoseconde.

BIBLIOGRAPHIE

- [Abel 09] Mark J Abel, Thomas Pfeifer, Phillip M Nagel, Willem Boutu, M Justine Bell, Colby P Steiner, Daniel M Neumark & Stephen R Leone. *Isolated attosecond pulses from ionization gating of high-harmonic emission*. Chemical Physics, vol. **366**, no. 1, pages 9–14, 2009.
cité page(s) 52
- [Abrines 66] R. Abrines & I. C. Percival. *Classical theory of charge transfer and ionization of hydrogen atoms by protons*. Proc. Phys. Soc., vol. **88**, page 861, 1966.
cité page(s) 188, 189
- [Allaria 12] E Allaria, Roberto Appio, L Badano, WA Barletta, S Bassanese, SG Biedron, A Borga, E Busetto, D Castronovo, P Cinquegrana *et al.* *Highly coherent and stable pulses from the FERMI seeded free-electron laser in the extreme ultraviolet*. Nature Photonics, vol. **6**, no. 10, pages 699–704, 2012.
cité page(s) 167
- [Ammosov 86] M. V. Ammosov, N. B. Delone & V. P. Krainov. *Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field*. Sov. Phys. JETP, vol. **64**, page 1191, 1986.
cité page(s) 55
- [Antoine 96a] P. Antoine, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Attosecond Pulse Trains Using High-Order Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **77**, no. 7, pages 1234–1237, 1996.
cité page(s) 51
- [Antoine 96b] Philippe Antoine, Anne L’Huillier, Maciej Lewenstein, Pascal Salières & Bertrand Carré. *Theory of high-order harmonic generation by an elliptically polarized laser field*. Phys. Rev. A, vol. **53**, pages 1725–1745, 1996.
cité page(s) 169, 174
- [Antoine 97] Philippe Antoine, Bertrand Carré, Anne L’Huillier & Maciej Lewenstein. *Polarization of high-order harmonics*. Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 2, pages 1314–1324, 1997.
cité page(s) 167, 169
- [Auguste 09] T. Auguste, P. Salières, A. S. Wyatt, A. Monmayrant, I. A. Walmsley, E. Cormier, A. Zaï, M. Holler, A. Guandalini, F. Schapper, J. Biegert,

- L. Gallmann & U. Keller. *Theoretical and experimental analysis of quantum path interferences in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. A, vol. **80**, page 033817, Sep 2009.
cité page(s) [43](#), [44](#), [46](#)
- [Baer 91] Tomas Baer, JA Booze & Karl-Michael Weitzel. Photoelectron photoion coincidence studies of ion dissociation dynamics. World Scientific, 1991.
cité page(s) [112](#)
- [Balcou 97] Ph. Balcou, P. Salieres, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Generalized phase-matching conditions for high harmonics : The role of field-gradient forces*. Phys. Rev. A, vol. **55**, no. 4, pages 3204–3210, 1997.
cité page(s) [18](#), [51](#)
- [Berova 00] Nina Berova, Koji Nakanishi & Robert Woody. Circular dichroism : principles and applications. John Wiley & Sons, 2000.
cité page(s) [168](#)
- [Beu 95] T. A. Beu & K. Takeuchi. *Structure and IR spectrum calculations for small SF6 clusters*. The Journal of Chemical Physics, vol. **103**, no. 15, pages 6394–6413, 1995.
cité page(s) [151](#)
- [Boguslavskiy 12] Andrey E Boguslavskiy, Jochen Mikosch, Arjan Gijsbertsen, Michael Spanner, Serguei Patchkovskii, Niklas Gador, Marc JJ Vrakking & Albert Stolow. *The multielectron ionization dynamics underlying attosecond strong-field spectroscopies*. Science, vol. **335**, no. 6074, pages 1336–1340, 2012.
cité page(s) [112](#), [113](#)
- [Böwering 01] N Böwering, T Lischke, B Schmidtke, Norbert Müller, T Khalil & Ulrich Heinzmann. *Asymmetry in photoelectron emission from chiral molecules induced by circularly polarized light*. Physical review letters, vol. **86**, no. 7, page 1187, 2001.
cité page(s) [167](#)
- [Camper 14] A. Camper, T. Ruchon, D. Gauthier, O. Gobert, P. Salières, B. Carré & T. Augustine. *High-harmonic phase spectroscopy using a binary diffractive optical element*. Phys. Rev. A, vol. **89**, page 043843, Apr 2014.
cité page(s) [57](#), [153](#)
- [Chang 04] Z. Chang. *Single attosecond pulse and xuv supercontinuum in the high-order harmonic plateau*. Phys. Rev. A, vol. **70**, no. 4, page 043802, 2004.
cité page(s) [52](#)
- [Chirilă 06] Ciprian C Chirilă & Manfred Lein. *Influence of nuclear vibration on harmonic generation in molecules*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **39**, no. 13, page S437, 2006.
cité page(s) [94](#)
- [Constant 99] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin, P. Agostini & B. Carré. *Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment*. Phys. Rev. Lett., vol. **82**,

- page 1668, 1999.
cité page(s) 17, 52
- [Corkum 93] P. B. Corkum. *Plasma perspective on strong field multiphoton ionization*. Phys. Rev. Lett., vol. **71**, no. 13, page 1994, 1993.
cité page(s) 12
- [Corsi 06] Chiara Corsi, Angela Pirri, Emiliano Sali, Alessandra Tortora & Marco Bellini. *Direct Interferometric Measurement of the Atomic Dipole Phase in High-Order Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **97**, page 023901, Jul 2006.
cité page(s) 154
- [Čutić 11] N Čutić, Filip Lindau, Sara Thorin, Sverker Werin, J Bahrddt, W Eberhardt, K Holldack, Christian Erny, Anne L’Huillier & Erik Mantsen. *Vacuum ultraviolet circularly polarized coherent femtosecond pulses from laser seeded relativistic electrons*. Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams, vol. **14**, no. 3, page 030706, 2011.
cité page(s) 167
- [Daboussi 13] Sameh Daboussi. *Accord de phase et quasi accord de phase en génération d’harmoniques d’ordres élevés : effet de la pression et du guidage laser*. PhD thesis, Université Paris Sud, 2013.
cité page(s) 18
- [Dehmer 72] J. L. Dehmer. *Evidence of Effective Potential Barriers in the X Ray Absorption Spectra of Molecules*. The Journal of Chemical Physics, vol. **56**, no. 9, pages 4496–4504, 1972.
cité page(s) 108
- [Descamps 00] D. Descamps, C. Lynga, J. Norin, A. L’Huillier, C.-G Wahlström, J.-F. Hergott, H. Merdji, P. Salières, M. Bellini & T. W. Hänsch. *Extreme ultraviolet interferometry measurements with high-order harmonics*. Opt. Lett., vol. **25**, page 135, 2000.
cité page(s) 57, 152
- [Dhar 94] Lisa Dhar, John A. Rogers & Keith A. Nelson. *Time-resolved vibrational spectroscopy in the impulsive limit*. Chemical Reviews, vol. **94**, no. 1, pages 157–193, 1994.
cité page(s) 72
- [Ferrari 10] F Ferrari, F Calegari, M Lucchini, C Vozzi, S Stagira, G Sansone & M Nisoli. *High-energy isolated attosecond pulses generated by above-saturation few-cycle fields*. Nature Photonics, vol. **4**, no. 12, pages 875–879, 2010.
cité page(s) 52
- [Ferray 88] M. Ferray, A. L’Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray & C. Manus. *Multiple-harmonic conversion of 1064 nm radiation in rare gases*. J. Phys. B, vol. **21**, page L31, 1988.
cité page(s) 8, 11
- [Fleischer 14] Avner Fleischer, Ofer Kfir, Tzvi Diskin, Pavel Sidorenko & Oren Cohen. *Spin angular momentum and tunable polarization in high-harmonic ge-*

- neration*. Nature Photonics, vol. **8**, no. 7, pages 543–549, 2014.
cité page(s) 168
- [Frasinski 89] LJ Frasinski, K Codling & PA Hatherly. *Covariance mapping : a correlation method applied to multiphoton multiple ionization*. Science, vol. **246**, no. 4933, pages 1029–1031, 1989.
cité page(s) 113
- [Gaarde 99] M. B. Gaarde, F. Salin, E. Constant, Ph. Balcou, K. J. Schafer, K. C. Kulander & A. L’Huillier. *Spatiotemporal separation of high harmonic radiation into two quantum path components*. Phys. Rev. A, vol. **59**, no. 2, pages 1367–1373, 1999.
cité page(s) 43
- [Gaarde 02] M. B. Gaarde & K. J. Schafer. *Quantum path distributions for high-order harmonics in rare gas atoms*. Phys. Rev. A, vol. **65**, no. 3, page 031406, 2002.
cité page(s) 26
- [Garcia 04] Gustavo A. Garcia, Laurent Nahon & Ivan Powis. *Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion*. Review of Scientific Instruments, vol. **75**, no. 11, pages 4989–4996, 2004.
cité page(s) 205
- [Garcia 13] Gustavo A Garcia, Laurent Nahon, Steven Daly & Ivan Powis. *Vibrationally induced inversion of photoelectron forward-backward asymmetry in chiral molecule photoionization by circularly polarized light*. Nature communications, vol. **4**, 2013.
cité page(s) 167, 186
- [Goulielmakis 08] E. Goulielmakis, M. Schultze, M. Hofstetter, V. S. Yakovlev, J. Gagnon, M. Uiberacker, A. L. Aquila, E. M. Gullikson, D. T. Attwood, R. Kienberger, F. Krausz & U. Kleineberg. *Single-Cycle Nonlinear Optics*. Science, vol. **320**, page 1614, 2008.
cité page(s) 52
- [Handschin 13] Charles Handschin. *Spectroscopie EUV résolue temporellement à l’échelle femtoseconde par imagerie de vecteur vitesse et génération d’harmoniques d’ordres élevés*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2013.
cité page(s) 11, 15, 19, 194
- [Hansen 12] Jonas L Hansen, Jens H Nielsen, Christian Bruun Madsen, Anders Thyboe Lindhardt, Mikael P Johansson, Troels Skrydstrup, Lars Bojer Madsen & Henrik Stapelfeldt. *Control and femtosecond time-resolved imaging of torsion in a chiral molecule*. The Journal of chemical physics, vol. **136**, no. 20, page 204310, 2012.
cité page(s) 113
- [Hentschel 01] M. Hentschel, R. Kienberger, Ch. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Attosecond metrology*. Nature, vol. **414**, page 509, 2001.
cité page(s) 8, 52

- [Herzberg 91] G. Herzberg. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules. Krieger, Malabar, FL, 1991.
cité page(s) 136, 137
- [Heyl 11] CM Heyl, J Gdde, U Hfer & Anne L’Huillier. *Spectrally resolved maker fringes in high-order harmonic generation*. Physical review letters, vol. **107**, no. 3, page 033903, 2011.
cité page(s) 43
- [Higuet 10] Julien Higuet. *Etudes structurales et dynamiques de systèmes atomiques ou moléculaires par génération d’harmoniques d’ordre élevé*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2010.
cité page(s) 12, 35
- [Holland 92] D M P Holland, D A Shaw, A Hopkirk, M A MacDonald & S M McSweeney. *A study of the absolute photoabsorption cross section and the photoionization quantum efficiency of sulphur hexafluoride from the ionization threshold to 420 Å*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **25**, no. 22, page 4823, 1992.
cité page(s) 106, 107
- [Holland 95] D.M.P. Holland, M.A. MacDonald, P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundqvist, B. Wannberg & W. von Niessen. *An experimental and theoretical study of the valence shell photoelectron spectrum of sulphur hexafluoride*. Chemical Physics, vol. **192**, no. 3, pages 333 – 353, 1995.
cité page(s) 106, 107
- [Hostetter 10] James A Hostetter, Jennifer L Tate, Kenneth J Schafer & Mette B Gaarde. *Semiclassical approaches to below-threshold harmonics*. Physical Review A, vol. **82**, no. 2, page 023401, 2010.
cité page(s) 179
- [Houston. 87] D. W. Chandler P. L. Houston. *Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization*. J. Chem. Phys., vol. **87**, page 149, 1987.
cité page(s) 194
- [Itatani 04] J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pepin, J. C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Tomographic imaging of molecular orbitals*. Nature, vol. **432**, no. 7019, page 867, 2004.
cité page(s) 54
- [Ivanov 05] M. Y. Ivanov & M.Spanner ans O.Smirnova. *Anatomy of strong field ionization*. J.Mod.Opt., vol. **52**, pages 165–184, 2005.
cité page(s) 34
- [Janssen 14] I. Janssen M. H. M. Powis. *Detecting chirality in molecules by imaging photoelectron circular dichroism*. PCCP - Physical Chemistry Chemical Physics, vol. **16(3)**, pages 856–871, 2014.
cité page(s) 184, 210, 211
- [Jin 12] Cheng Jin, Julien B. Bertrand, R. R. Lucchese, H. J. Wörner, Paul B. Corkum, D. M. Villeneuve, Anh-Thu Le & C. D. Lin. *Intensity dependence of multiple orbital contributions and shape resonance in high-order*

BIBLIOGRAPHIE

- harmonic generation of aligned N₂ molecules*. Phys. Rev. A, vol. **85**, page 013405, Jan 2012.
cité page(s) 8, 56, 57, 60, 63
- [Keldysh 65] L.V. Keldysh. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, vol. **20**, page 1307, 1965.
cité page(s) 12, 21, 210
- [Kienberger 04] R. Kienberger, E. Goulielmakis, M. Uiberacker, A. Baltuska, V. Yakovlev, F. Bammer, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher & F. Krausz. *Atomic transient recorder*. Nature, vol. **427**, page 817, 2004.
cité page(s) 52
- [Lax 52] Melvin Lax. *The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals*. The Journal of Chemical Physics, vol. **20**, no. 11, pages 1752–1760, 1952.
cité page(s) 189
- [Le 12] Anh-Thu Le, T. Morishita, R. R. Lucchese & C. D. Lin. *Theory of High Harmonic Generation for Probing Time-Resolved Large-Amplitude Molecular Vibrations with Ultrashort Intense Lasers*. Phys. Rev. Lett., vol. **109**, page 203004, Nov 2012.
cité page(s) 9, 69, 70, 71, 83, 219
- [Lein 05] M. Lein. *Attosecond Probing of Vibrational Dynamics with High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **94**, page 053004, 2005.
cité page(s) 94, 95
- [Levenson 82] M. D. Levenson. *Introduction to nonlinear laser spectroscopy*. Academic Press, 1982.
cité page(s) 140
- [Levesque 07] Jérôme Levesque, Yann Mairesse, Nirit Dudovich, Henri Pépin, Jean-Claude Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Polarization state of high-order harmonic emission from aligned molecules*. Phys. Rev. Lett., vol. **99**, no. 24, page 243001, Dec 2007.
cité page(s) 8, 63
- [Lewenstein 94] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Yu. Ivanov, Anne L’Huillier & P. B. Corkum. *Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields*. Phys. Rev. A, vol. **49**, page 2117, 1994.
cité page(s) 21, 25, 51, 95
- [Lewenstein 95] M. Lewenstein, P. Salieres & A. L’Huillier. *Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation*. Phys. Rev. A, vol. **52**, no. 6, pages 4747–4754, 1995.
cité page(s) 51
- [L’Huillier 93] A. L’Huillier & Ph. Balcou. *High order harmonic generation with a 1-ps 1053-nm laser*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, page 774, 1993.
cité page(s) 51

- [Li 08] Wen Li, Xibin Zhou, Robynne Lock, Serguei Patchkovskii, Albert Stollow, Henry C. Kapteyn & Margaret M. Murnane. *Time-resolved dynamics in N_2O_4 probed using high harmonic generation*. Science, vol. **322**, pages 1207–1211, 2008.
cité page(s) 8, 9, 63, 65, 66, 67, 68, 69, 77, 79, 82, 219
- [Lux 12] Wollenhaupt M. Bolze T. Liang Q. Köhler J. Sarpe C. Lux C. & T. Baumert. *Circular Dichroism in the Photoelectron Angular Distributions of Camphor and Fenchone from Multiphoton Ionization with Femtosecond Laser Pulses*. Angew. Chem. Int. Ed., vol. **51**, page 5001–5005, 2012.
cité page(s) 186, 197, 210, 211
- [Lyngå 96] C Lyngå, A L’Huillier & C-G Wahlström. *High-order harmonic generation in molecular gases*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **29**, no. 14, page 3293, 1996.
cité page(s) 123
- [M. Chini 14] Yan Cheng He Wang Yi Wu Eric Cunningham Peng-Cheng Li John Hessler Dmitry A. Telnov Shih-I Chu M. Chini Xiaowei Wang & Zenghu Chang. *Coherent phase-matched VUV generation by field-controlled bound states*. Nature Photonics, vol. **8**, pages 437–441, 2014.
cité page(s) 179, 180, 181
- [Mahieu 12] B Mahieu, S Coraggia, C Callegari, M Coreno, G De Ninno, M Devetta, F Frassetto, D Garzella, M Negro, C Spezzani et al. *Full tunability of laser femtosecond high-order harmonics in the ultraviolet spectral range*. Applied Physics B, vol. **108**, no. 1, pages 43–49, 2012.
cité page(s) 52
- [Mairesse 03] Y. Mairesse, A. de Bohan, L. J. Frasinski, H. Merdji, L. C. Dinu, P. Monchicourt, P. Breger, M. Kovacev, R. Taïeb, B. Carré, H. G. Muller, P. Agostini & P. Salières. *Attosecond Synchronization of High-Harmonic Soft X-rays*. Science, vol. **302**, page 1540, 2003.
cité page(s) 8, 52, 131
- [Mairesse 05] Y. Mairesse, O. Gobert, P. Breger, H. Merdji, P. Meynadier, P. Monchicourt, M. Perdrix, P. Salières & B. Carré. *High Harmonic XUV Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*. Phys. Rev. Lett., vol. **94**, page 173903, 2005.
cité page(s) 12, 52, 165
- [Mairesse 08] Y. Mairesse, D. Zeidler, N. Dudovich, M. Spanner, J. Levesque, D. M. Villeneuve, & P. B. Corkum. *High-Order Harmonic Transient Grating Spectroscopy in a Molecular Jet*. Phys. Rev. Lett., vol. **100**, page 143903, 2008.
cité page(s) 139, 140
- [Maker 62] PD Maker, RW Terhune, M Nisenoff & CM Savage. *Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics*. Physical Review Letters, vol. **8**, no. 1, page 21, 1962.
cité page(s) 43

BIBLIOGRAPHIE

- [Mauritsson 04] J. Mauritsson, P. Johnsson, R. Lopez-Martens, K. Varju, W. Kornelis, J. Biegert, U. Keller, M. B. Gaarde, K. J. Schafer & A. L’Huillier. *Measurement and control of the frequency chirp rate of high-order harmonic pulses*. Phys. Rev. A, vol. **70**, no. 2, page 021801, 2004.
cité page(s) 164
- [McPherson 87] A. McPherson, G. Gibson, H. Jara, U. Johann, T. S. Luk, I. McIntyre, K. Boyer & C. K. Rhodes. *Studies of multiphoton production of vacuum-ultraviolet radiation in the rare gases*. J. Opt. Soc. Am. B, vol. **4**, page 595, 1987.
cité page(s) 8, 11
- [Mével 00] E. Mével, E. Constant, D. Garzella, P. Breger, C. Dorrer, C. LeBlanc, F. Salin & P. Agostini. *Optimizing high order harmonic generation in absorbing gases*. In L. F. Dimauro, R. R. Freeman & K. C. Kulander, editeurs, Multiphoton Processes : ICOMP VIII, 8th International Conference, page 373, 2000.
cité page(s) 52
- [Mikosch 13] Jochen Mikosch & Serguei Patchkovskii. *Coincidence and covariance data acquisition in photoelectron and -ion spectroscopy. II. Analysis and applications*. Journal of Modern Optics, vol. **60**, no. 17, pages 1439–1451, 2013.
cité page(s) 112
- [Muller 02] H. G. Muller. *Reconstruction of attosecond harmonic beating by interference of two-photon transitions*. Appl. Phys. B, vol. **74**, page S17, 2002.
cité page(s) 131
- [Murray 11] Ryan Murray, Michael Spanner, Serguei Patchkovskii & Misha Yu. Ivanov. *Tunnel Ionization of Molecules and Orbital Imaging*. Phys. Rev. Lett., vol. **106**, page 173001, Apr 2011.
cité page(s) 124, 126
- [Nahon 06] Laurent Nahon, Gustavo A Garcia, Chris J Harding, Elisabeth Mikajlo & Ivan Powis. *Determination of chiral asymmetries in the valence photoionization of camphor enantiomers by photoelectron imaging using tunable circularly polarized light*. The Journal of chemical physics, vol. **125**, no. 11, page 114309, 2006.
cité page(s) 187
- [Ninham 71] Barry W Ninham & V Adrian Parsegian. *Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution*. Journal of theoretical biology, vol. **31**, no. 3, pages 405–428, 1971.
cité page(s) 190
- [Noda 93] I Noda. *Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy*. Applied spectroscopy, vol. **47**, no. 9, pages 1329–1336, 1993.
cité page(s) 113

- [Nolting 00] F Nolting, A Scholl, J Stöhr, Jin Won Seo, J Fompeyrine, H Siegwart, J-P Locquet, S Anders, J Lüning, EE Fullerton *et al.* *Direct observation of the alignment of ferromagnetic spins by antiferromagnetic spins*. Nature, vol. **405**, no. 6788, pages 767–769, 2000.
cité page(s) 167
- [Parker 97] A. Eppink D. Parker. *Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses : Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*. Rev. Sci. Instrum., vol. **68**, page 3477, 1997.
cité page(s) 194
- [Pastirk 01] Igor Pastirk, Matthew Comstock & Marcos Dantus. *Femtosecond ground state dynamics of gas phase $\{N_2O_4\}$ and $\{NO_2\}$* . Chemical Physics Letters, vol. **349**, no. 1–2, pages 71 – 78, 2001.
cité page(s) 66, 67
- [Patchkovskii 09] Serguei Patchkovskii. *Nuclear Dynamics in Polyatomic Molecules and High-Order Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **102**, page 253602, Jun 2009.
cité page(s) 94, 95, 97
- [Paul 01] P. M. Paul, E. S. Toma, P. Breger, G. Mullot, Ph. Balcou, H. G. Muller & P. Agostini. *Observation of a Train of Attosecond Pulses from High Harmonic Generation*. Science, vol. **292**, page 1689, 2001.
cité page(s) 8, 12, 52, 130
- [Peterka 99] Darcy S. Peterka, Musahid Ahmed, Cheuk-Yiu Ng & Arthur G. Suits. *Dissociative photoionization dynamics of $\{SF_6\}$ by ion imaging with synchrotron undulator radiation*. Chemical Physics Letters, vol. **312**, no. 2–4, pages 108 – 114, 1999.
cité page(s) 109
- [Popmintchev 12] Tenio Popmintchev, Ming-Chang Chen, Dimitar Popmintchev, Paul Arpin, Susannah Brown, Skirmantas Ališauskas, Giedrius Andriukaitis, Tadas Balčiunas, Oliver D Mücke, Audrius Pugzlyset *al.* *Bright coherent ultrahigh harmonics in the keV x-ray regime from mid-infrared femtosecond lasers*. science, vol. **336**, no. 6086, pages 1287–1291, 2012.
cité page(s) 51
- [Powis 00] Ivan Powis. *Photoelectron circular dichroism of the randomly oriented chiral molecules glyceraldehyde and lactic acid*, journal = "The Journal of Chemical Physics". vol. **112**, pages 301–310, 2000.
cité page(s) 186
- [Powis 08a] Harding C. J. Garcia G. A. Powis I. & L. Nahon. *A Valence Photoelectron Imaging Investigation of Chiral Asymmetry in the Photoionization of Fenchone and Camphor*. Chem.Phys.Chem, vol. **9**, pages 475–483, 2008.
cité page(s) 197, 199, 206, 207, 208
- [Powis 08b] Ivan Powis. *Photoelectron circular dichroism in chiral molecules*. Advances in Chemical Physics, vol. **138**, pages 267–330, 2008.
cité page(s) 167

BIBLIOGRAPHIE

- [Rothhardt 12] Jan Rothhardt, Bastian Manschwetus, Nan Lin, Antoine Camper, Thierry Ruchon, Marie Géléoc, Pierre Breger, Bertrand Carré & Pascal Salières. *Amplitude and Phase of Resonant High Harmonic Emission in SF₆*. Frontiers in Optics 2012/Laser Science XXVIII, page LW1H.6, 2012.
cité page(s) [131](#)
- [Rouzee 07] A. Rouzee, V. Renard, S. Guerin, O. Faucher & B. Lavorel. *Optical gratings induced by field-free alignment of molecules*. Phys. Rev. A, vol. **75**, page 013419, 2007.
cité page(s) [140](#)
- [Ruf 12a] H. Ruf, C. Handschin, A. Ferré, N. Thiré, J. B. Bertrand, L. Bonnet, R. Cireasa, E. Constant, P. B. Corkum, D. Descamps, B. Fabre, P. Larregaray, E. Mével, S. Petit, B. Pons, D. Staedter, H. J. Wörner, D. M. Villeneuve, Y. Mairesse, P. Halvick & V. Blanchet. *High-harmonic transient grating spectroscopy of NO₂ electronic relaxation*. The Journal of Chemical Physics, vol. **137**, no. 22, 2012.
cité page(s) [8](#), [63](#), [140](#), [142](#)
- [Ruf 12b] Hartmut Ruf. *Dynamiques moléculaire par imagerie attoseconde*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2012.
cité page(s) [60](#)
- [Salières 95] P. Salières, A. L’Huillier & M. Lewenstein. *Coherence control of high-order harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **74**, no. 19, pages 3776–3779, 1995.
cité page(s) [26](#), [38](#), [51](#)
- [Salières 99] P. Salières, L. Le Derooff, T. Auguste, P. Monot, P. d’Oliveira, D. Campo, J.-F. Hergott, H. Merdji & B. Carre. *Frequency-Domain Interferometry in the XUV with High-Order Harmonics*. Phys. Rev. Lett., vol. **83**, no. 26, pages 5483–5486, 1999.
cité page(s) [51](#)
- [Salières 01] P. Salières, B. Carré, L. Le Déroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milojevic, A. Sanpera & M. Lewenstein. *Feynman’s Path-Integral Approach for Intense-Laser-Atom Interactions*. Science, vol. **292**, pages 902–905, 2001.
cité page(s) [23](#)
- [Sansone 06] G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri & Nisoli M. *Isolated Single-Cycle Attosecond Pulses*. Science, vol. **314**, page 443, 2006.
cité page(s) [52](#)
- [Sasanuma 78] M Sasanuma, E Ishiguro, H Masuko, Y Morioka & M Nakamura. *Absorption structures of SF₆ in the VUV region*. Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics, vol. **11**, no. 21, page 3655, 1978.
cité page(s) [108](#)

- [Schafer 93] K. J. Schafer, Baorui Yang, L. F. DiMauro & K. C. Kulander. *Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff*. Phys. Rev. Lett., vol. **70**, no. 11, pages 1599–1602, 1993.
cité page(s) 12
- [Schnurer 98] M. Schnurer, Ch. Spielmann, P. Wobrauschek, C. Streli, N. H. Burnett, C. Kan, K. Ferencz, R. Koppitsch, Z. Cheng, T. Brabec & F. Krausz. *Coherent 0.5-keV X-Ray Emission from Helium Driven by a Sub-10-fs Laser*. Phys. Rev. Lett., vol. **80**, no. 15, pages 3236–3239, 1998.
cité page(s) 17
- [Seres 05] J. Seres, E. Seres, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Streli, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann & F. Krausz. *Source of coherent kiloelectronvolt X-rays*. Nature, vol. **433**, no. 7026, pages 596–596, 2005.
cité page(s) 51
- [Shafir 09] D. Shafir, Y. Mairesse, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum & N. Dudovich. *Atomic wavefunctions probed through strong-field light-matter interaction*. Nature Physics, vol. **5**, page 412, 2009.
cité page(s) 32, 91
- [Shafir 12] D. Shafir, B. Fabre, J. Higuët, H. Soifer, M. Dagan, D. Descamps, E. Mével, S. Petit, H. J. Wörner, B. Pons, N. Dudovich & Y. Mairesse. *Role of the Ionic Potential in High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **108**, page 203001, May 2012.
cité page(s) 32, 33
- [Shiner 09] A. D. Shiner, C. Trallero-Herrero, N. Kajumba, H.-C. Bandulet, D. Comtois, F. Legare, M. Giguere, J.-C. Kieffer, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Wavelength Scaling of High Harmonic Generation Efficiency*. Phys. Rev. Lett., vol. **103**, page 073902, 2009.
cité page(s) 14
- [Smialek 12] M. A. Smialek, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, D. Duflot, N. J. Mason, S. Vronning-Hoffmann, G. G. B. de Souza, A. M. Ferreira Rodrigues, F. N. Rodrigues & P. Limao-Vieira. *Limonene : electronic state spectroscopy by high-resolution vacuum ultraviolet photoabsorption, electron scattering, He(i) photoelectron spectroscopy and ab initio calculations*. Phys. Chem. Chem. Phys., vol. **14**, pages 2056–2064, 2012.
cité page(s) 214
- [Soifer 10] H. Soifer, P. Botheron, D. Shafir, A. Diner, O. Raz, B. D. Bruner, Y. Mairesse, B. Pons & N. Dudovich. *Near-Threshold High-Order Harmonic Spectroscopy with Aligned Molecules*. Phys. Rev. Lett., vol. **105**, no. 14, page 143904, Sep 2010.
cité page(s) 179
- [Sola 06] I. J. Sola, E. Mével, L. Elouga, E. Constant, V. Strelkov, L. Poletto, P. Villorresi, E. Benedetti, J.-P. Caumes, S. Stagira, C. Vozzi, G. Sansone & M. Nisoli. *Controlling attosecond electron dynamics by phase-stabilized polarization gating*. Nature Physics, vol. **2**, pages 319–322, 2006.
cité page(s) 52

BIBLIOGRAPHIE

- [Spanner 12] Michael Spanner, Jochen Mikosch, Andrey E. Boguslavskiy, Margaret M. Murnane, Albert Stolow & Serguei Patchkovskii. *Strong-field ionization and high-order-harmonic generation during polyatomic molecular dynamics of N_2O_4* . Phys. Rev. A, vol. **85**, page 033426, Mar 2012.
cité page(s) 9, 69, 103, 219
- [Stener 06] M. Stener, D. Toffoli, G. Fronzoni & P. Decleva. *Time dependent density functional study of the photoionization dynamics of SF_6* . The Journal of Chemical Physics, vol. **124**, no. 11, pages –, 2006.
cité page(s) 109
- [Stöhr 93] J Stöhr, Y Wu, BD Hermsmeier, MG Samant, GR Harp, S Koranda, D Dunham & BP Tonner. *Element-specific magnetic microscopy with circularly polarized X-rays*. SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-, vol. **259**, pages 658–658, 1993.
cité page(s) 167
- [Stolow 04] Albert Stolow, Arthur E Bragg & Daniel M Neumark. *Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*. Chemical reviews, vol. **104**, no. 4, pages 1719–1758, 2004.
cité page(s) 112
- [Stolow 08] Albert Stolow & Jonathan G Underwood. *Time-resolved photoelectron spectroscopy of nonadiabatic dynamics in polyatomic molecules*. Advances in chemical physics, vol. **139**, page 497, 2008.
cité page(s) 112
- [Strelkov 06] VV Strelkov. *Theory of high-order harmonic generation and attosecond pulse emission by a low-frequency elliptically polarized laser field*. Physical Review A, vol. **74**, no. 1, page 013405, 2006.
cité page(s) 34
- [Strelkov 10] V. Strelkov. *Role of Autoionizing State in Resonant High-Order Harmonic Generation and Attosecond Pulse Production*. Phys. Rev. Lett., vol. **104**, page 123901, Mar 2010.
cité page(s) 63
- [Tate 07] J. Tate, T. Auguste, H. G. Muller, P. Salières, P. Agostini & L. F. L. F. DiMauro. *Scaling of Wave-Packet Dynamics in an Intense Midinfrared Field*. Phys. Rev. Lett., vol. **98**, page 013901, 2007.
cité page(s) 14
- [Tehlar 13] A. Tehlar & H. J. Wörner. *Time-resolved high-harmonic spectroscopy of the photodissociation of CH_3I and CF_3I* . Molecular Physics, vol. **111**, no. 14-15, pages 2057–2067, 2013.
cité page(s) 8, 63, 140
- [Tzallas 03] P. Tzallas, D. Charalambidis, N. A. Papadogiannis, K. Witte & G. D. Tsakiris. *Direct observation of attosecond light bunching*. Nature, vol. **426**, no. 6964, pages 267–271, 2003.
cité page(s) 8, 52
- [Urban 95] R. D. Urban & M. Takami. *Free jet IR spectroscopy of $(32SF_6)_2$ in the 10 m region*. The Journal of Chemical Physics, vol. **103**, no. 21, pages

9132–9137, 1995.

cité page(s) 151

- [van Bladel 90] J. W. I. van Bladel & A. van der Avoird. *The infrared photodissociation spectra and the internal mobility of SF₆, SiF₄, and SiH₄ dimers*. The Journal of Chemical Physics, vol. **92**, no. 5, pages 2837–2847, 1990.

cité page(s) 151

- [Varju 05] K. Varju, Y. Mairesse, B. Carré, M. B. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. Lopez-Martens, J. Mauritsson, K. J. Schafer, P. Balcou, A. L’Huillier & P. Salières. *Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses*. Journal of Modern Optics, vol. **52**, page 379, 2005.

cité page(s) 25, 26

- [Véniard 96] V. Véniard, R. Taïeb & A. Maquet. *Phase dependence of (N+1)-color (N>1) IR-UV photoionization of atoms with higher harmonics*. Phys Rev A, vol. **54**, no. 1, pages 721–728, Jul 1996.

cité page(s) 131

- [Vodungbo 11] Boris Vodungbo, Anna Barszczak Sardinha, Julien Gautier, Guillaume Lambert, Constance Valentin, Magali Lozano, Grégory Iaquaniello, Franck Delmotte, Stéphane Sebban, Jan Lüning *et al.* *Polarization control of high order harmonics in the EUV photon energy range*. Optics express, vol. **19**, no. 5, pages 4346–4356, 2011.

cité page(s) 167

- [Vozzi 05] C. Vozzi, F. Calegari, E. Benedetti, J.-P. Caumes, G. Sansone, S. Stagira, M. Nisoli, R. Torres, E. Heesel, N. Kajumba, J.P. Marangos, C. Altucci & R. Velotta. *Controlling Two-Center Interference in Molecular High Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **95**, page 153902, 2005.

cité page(s) 8, 56, 63

- [Wagner 06] N. Wagner, A. Wüest, I. Christov, T. Popmintchev, X. Zhou, M. Murnane & H. Kapteyn. *Monitoring molecular dynamics using coherent electrons from high harmonic generation*. Proc. Natl. Acad. Sci., vol. **103**, pages 13279–13285, 2006.

cité page(s) 8, 63, 136, 137, 138, 140, 145, 147, 148, 150

- [Walters 07] Zachary B Walters, Stefano Tonzani & Chris H Greene. *High harmonic generation in SF₆ : Raman-excited vibrational quantum beats*. Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics, vol. **40**, no. 18, page F277, 2007.

cité page(s) 137, 138, 145, 146, 147, 150

- [Walters 09] Zachary B. Walters, Stefano Tonzani & Chris H. Greene. *Vibrational interference of Raman and high harmonic generation pathways*. Chemical Physics, vol. **366**, no. 1–3, pages 103 – 114, 2009. Attosecond Molecular Dynamics.

cité page(s) 137, 138, 163

- [Whitaker 03] Bennjamin Whitaker. *Imaging in molecular dynamics - technology and applications (a user’s guide)*. Cambridge university press, 2003.

cité page(s) 204

BIBLIOGRAPHIE

- [Wörner 10a] H. J. Wörner, J. B. Bertrand, P. Hockett, P. B. Corkum & D. M. Villeneuve. *Controlling the Interference of Multiple Molecular Orbitals in High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., vol. **104**, no. 23, page 233904, Jun 2010.
cité page(s) 8
- [Wörner 10b] HJ Wörner, JB Bertrand, PB Corkum & DM Villeneuve. *High-harmonic homodyne detection of the ultrafast dissociation of Br₂ molecules*. Physical review letters, vol. **105**, no. 10, page 103002, 2010.
cité page(s) 63
- [Yan 85] Yong-Xin Yan, Edward B Gamble Jr & Keith A Nelson. *Impulsive stimulated scattering : General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications*. The Journal of chemical physics, vol. **83**, no. 11, pages 5391–5399, 1985.
cité page(s) 73
- [Yang 98] Li Yang, Hans Ågren, Vincenzo Carravetta, Olav Vahtras, Leif Karlsson, Björn Wannberg, D.M.P Holland & M.A MacDonald. *Energy-dependent valence photoelectron spectra of SF₆. Ab initio calculations and measurements*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol. **94**, no. 1–2, pages 163 – 179, 1998.
cité page(s) 121, 122
- [Zerne 97] R. Zerne, C. Altucci, M. Bellini, M. B. Gaarde, T. W. Hänsch, A. L’Huillier, C. Lynga & C. G. Wahlström. *Phase-Locked High-Order Harmonic Sources*. Phys. Rev. Lett., vol. **79**, page 1006, 1997.
cité page(s) 57, 152

PARAMÈTRES DE STOKES

Sous sa forme la plus générale, un champ électrique se propageant suivant z, possède deux composantes suivant x et y. Il se décompose comme :

$$E_x = A_x \cos(kz - \omega t + \phi_x)$$

$$E_y = A_y \cos(kz - \omega t + \phi_y)$$

Posons ϕ la différence de déphasage entre les deux composantes orthogonales. $\phi = \phi_y - \phi_x$. En éliminant la partie temporelle, l'équation :

$$\left(\frac{E_x}{A_x}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{A_y}\right)^2 - 2\frac{E_x E_y}{A_x A_y} \cos \phi = \sin^2 \phi$$

décrit une ellipse inscrite dans un rectangle de côtés parallèles aux axes X et Y de longueur $2A_x$ et $2A_y$. Les axes principaux de l'ellipse X' et Y' font un angle α avec les axes X et Y des composantes du champ. Dans le référentiel des axes de l'ellipse, l'équation de l'ellipse s'écrit :

$$\left(\frac{E'_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{E'_y}{b}\right)^2 = 1$$

avec :

$$E'_x = a \cos(\tau + \phi_0)$$

$$E'_y = \mp b \cos(\tau + \phi_0)$$

a et b représentent les demi axes de l'ellipse avec $a \geq b$. Les composantes E'_x et E'_y sont liés à E_x et E_y par projection :

$$E'_x = E_x \cos(\alpha) + E_y \sin(\alpha)$$

$$E'_y = -E_x \sin(\alpha) + E_y \cos(\alpha)$$

On obtient par les relations suivantes :

$$a^2 + b^2 = A_x^2 + A_y^2$$

$$\pm ab = A_x A_y \sin \phi$$

En introduisant deux angles supplémentaires $\beta (-\frac{\pi}{4} \leq \beta \leq \frac{\pi}{4})$ et ϵ défini par : $\tan \beta = \pm \frac{b}{a}$ et $\epsilon = \tan \frac{A_y}{A_x}$, on peut complètement caractérisée l'ellipse avec ces deux relations :

$$\tan(2\alpha) = \tan(2\epsilon) \cos \phi$$

$$\sin(2\beta) = \sin(2\epsilon) \sin \phi$$

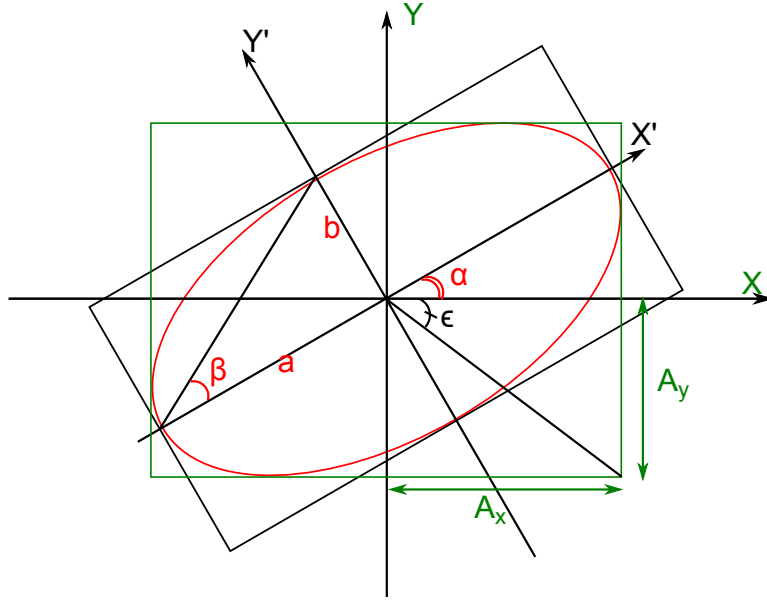


FIGURE 5.35 – Représentation du champ électrique par une ellipse dans les différents référentiels.

β est appelé l'angle d'ellipticité. Il caractérise la forme de l'ellipse et le sens de parcours de l'extrémité du champ. Si l'on connaît A_x , A_y et ϕ , on peut en déduire les demis grand et petit axes de l'ellipse et son angle de rotation et vice versa.

En 1852, Stokes proposa une manière de caractériser l'état de polarisation d'une lumière polarisée. Le vecteur de Stokes décrit alors complètement l'état de polarisation de la lumière. Il est défini par :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_x^2 + A_y^2 \\ A_x^2 - A_y^2 \\ 2A_x A_y \cos \phi \\ 2A_x A_y \sin \phi \end{pmatrix}$$

s_0 représente l'intensité totale de l'onde. s_1 , s_2 et s_3 caractérisent l'ellipticité du champ. Ils sont reliés à α , l'orientation de l'ellipse et β qui caractérise l'ellipticité et le sens de parcours de l'onde par :

$$\begin{aligned} s_1 &= s_0 \cos(2\beta) \cos(2\alpha) \\ s_2 &= s_0 \cos(2\beta) \sin(2\alpha) \\ s_3 &= s_0 \sin(2\beta) \end{aligned}$$

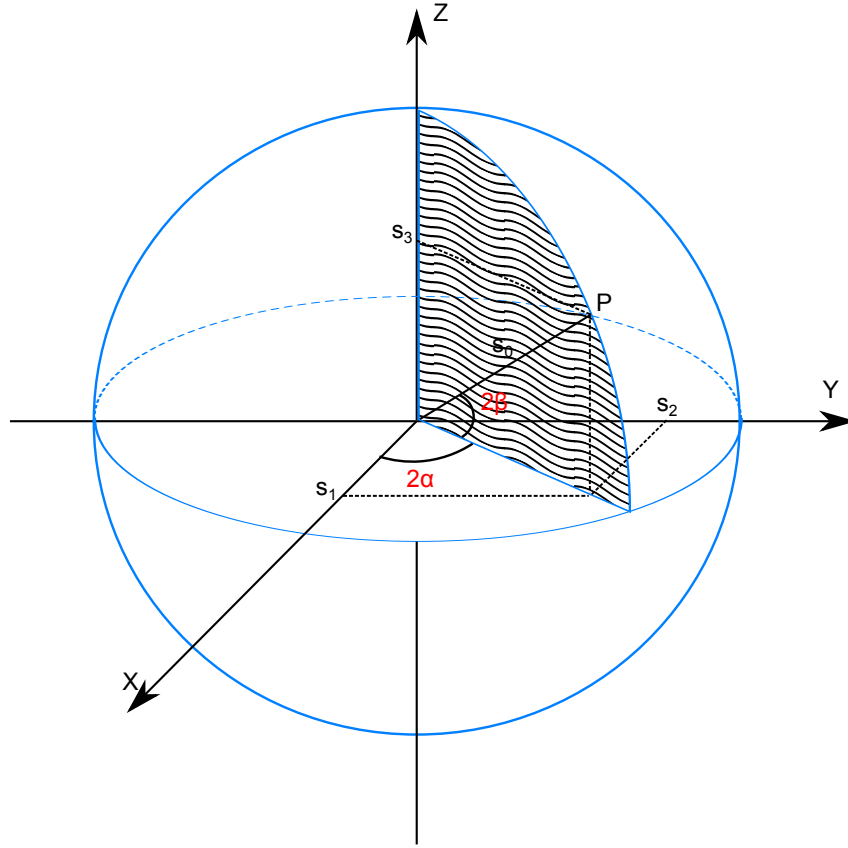


FIGURE 5.36 – Représentation du champ électrique par une ellipse dans les différents référentiels.

Seulement trois paramètres sont indépendants. Ils sont reliés par : $s_0^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_3^2$.

Il existe une représentation géométrique de tous les états de polarisations appelée la sphère de Poincaré. Le plan équatorial de la sphère décrit des polarisations linéaires. L'hémisphère supérieure représente les polarisations elliptiques droites. Les polarisations elliptiques gauches sont caractérisées par l'hémisphère inférieure. Les pôles nord et sud représentent les cas extrêmes d'une lumière polarisée circulairement gauche ou droite ($s_1 = s_2 = 0$ et $s_3 = s_0$). Ce formalisme est souvent utilisée. Les paramètres de Stokes sont homogènes à des intensités, quantités mesurables expérimentalement. Le vecteur de Stokes relie alors les quantités mesurées par le détecteur à la description fondamentale de l'état de polarisation du champ électrique.

L'expérience type pour caractériser l'état de polarisation d'un lumière polarisée est composé des optiques suivants : d'une lame biréfringente et d'un polariseur linéaire. La lame biréfringente introduit un déphasage de ϕ entre les composantes E_x et E_y du champ. Le polariseur ne transmet que la projection de E_x et E_y selon l'axe principal du polariseur. L'intensité transmise est le module au carré du champ :

$$I_t = I_0 \cos^2 \theta \quad (5.42)$$

Tous les paramètres de Stokes s_0 , s_1 et s_2 sont mesurés sans la lame biréfringente pour des directions principales de l'axe du polariseur θ égales à 0, 45 et 90 par rapport à un des axes principaux du champ selon X. s_3 est mesuré en introduisant une lame quart d'onde

de telle sorte qu'elle induit un déphasage supplémentaire de $\frac{\pi}{2}$ entre les composantes du champ initial. L'axe du polariseur est placé à 45 du plan horizontal.

Expérimentalement, les paramètres de stokes sont égaux à :

$$\vec{S} = \begin{pmatrix} s_0 \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle A_x^2 + A_y^2 \rangle \\ \langle A_x^2 - A_y^2 \rangle \\ 2 \langle A_x A_y \cos \phi \rangle \\ 2 \langle A_x A_y \sin \phi \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I(0, 0) + I(\pi/2, 0) \\ I(0, 0) - I(\pi/2, 0) \\ I(\pi/4, 0) - I(3\pi/4, 0) \\ I(\pi/4, \pi/2) - I(3\pi/4, \pi/2) \end{pmatrix}$$

Ainsi, expérimentalement, il est possible de décrire complètement une lumière polarisée. Pour une lumière non polarisée, Stokes observa que son intensité n'était ni affectée par une lame biréfringente, ni par la rotation d'un polariseur linéaire. La lumière non polarisée et polarisée elliptiquement sont donc indiscernables expérimentalement.

Il généralisa alors ce formalisme à tout type de lumière : polarisé, polarisé partiellement et non polarisée. Le vecteur de Stokes se décompose en deux contributions :

$$\vec{S} = \vec{S}^p + \vec{S}^{np} = \begin{pmatrix} \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} s_0 - \sqrt{s_1^2 + s_2^2 + s_3^2} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

CALCUL DE LA SECTION EFFICACE DIFFÉRENTIELLE DE PHOTOIONISATION PAR UN CHAMP ELLIPTIQUE

Cette annexe détaille les différentes étapes de calculs pour aboutir au résultat de la section efficace différentielle d'ionisation d'une molécule par un champ polarisé elliptiquement. On décompose le champ laser suivant deux axes x et y . Il se propage suivant \vec{z} . La démarche est la suivante :

- on exprime la section efficace d'ionisation dans le référentiel du laboratoire selon les axes x , y et \vec{k} , le vecteur d'éjection de l'électron. Les angles liés à ce référentiel sont $\theta = (\vec{k}, \vec{r})$ et ϕ , l'angle azimutal. Nous ne savons pas calculer facilement cette quantité.
- On se place alors dans le référentiel de la molécule. Les angles considérés seront θ' et ϕ' . L'électron est éjecté selon \vec{k}' dans ce référentiel.
- À l'aide des matrices de rotation, on exprime ces quantités dans le référentiel du laboratoire à celui de la molécule. La section efficace différentielle est alors déterminée.
- Expérimentalement, l'orientation des molécules est aléatoire. Les distributions angulaires de photoélectrons enregistrées sont sommées sur une dimension ϕ dans le référentiel du laboratoire. Pour comparer les résultats expérimentaux et la théorie, de nouveau, nous réeffectuons l'opération inverse.
- À l'aide des transposées de matrices de rotation, on repasse alors dans le référentiel du laboratoire.

Ainsi, on obtient la section efficace différentielle de photoionisation par un champ électrique elliptique.

Soit \vec{k} le vecteur de propagation de l'électron dans le référentiel du laboratoire. l est le moment cinétique principal, m la projection du moment sur l'axe de quantification. La valeur de m est comprise entre $-l$ et $+l$. Dans le référentiel du laboratoire, pour une direction d'éjection de l'électron \vec{k} donné, la section efficace différentielle de photoionisation s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}}} \propto | \langle \Psi_{\vec{k}} | \underbrace{E_x x + e^{i\phi} E_y y}_S | \Psi_i \rangle |^2 \quad (5.45)$$

La quantité S s'exprime en coordonnées sphériques à l'aide des harmoniques sphériques $Y_l^m(\theta', \phi')$ comme

$$S = r(aY_1^{-1} + bY_1^1)$$

$$\text{avec } a = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(E_x + iE_y e^{i\phi})$$

$$b = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi}{3}}(-E_x + iE_y e^{i\phi})$$
(5.46)

Les propriétés des harmoniques sphériques sont données dans le Cohen... Dans le référentiel moléculaire, S s'écrit.

$$S = r \sum_{\nu} a(D_{-1\nu}^1 + bD_{1\nu}^1)Y_1^{\nu}$$
(5.47)

avec $D_{mm'}^l$ les matrices de passage du référentiel fixe au moléculaire. m est la projection du moment cinétique dans le référentiel de départ. m' est la projection du moment cinétique dans le référentiel d'arrivée. l est le moment cinétique principal, ses valeurs sont indépendantes du référentiel choisi. ν représente les différentes projections du moment m' dans le référentiel moléculaire. Il peut être égal à -1 et 1 . La symétrie de révolution autour de l'axe de propagation du laser z impose que $m = 0$ est une valeur interdite. Les éléments de matrice dipolaires $a_{lm\nu}$ sont connues dans le référentiel moléculaire, où l'électron est éjecté selon k' . Ils s'écrivent :

$$a_{lm\nu} = \langle \Psi_{lm}(\vec{r}) | rY_1^{\nu} | \Psi_i \rangle$$
(5.48)

Le développement en ondes partielles appliqué à la fonction d'onde électronique $\Psi_{lm}(\vec{r})$ donne :

$$\Psi_{\vec{k}'(\vec{r})} = \sum_{lm} i^l e^{-i\sigma_l} \Psi_{lm}(\vec{r}) Y_l^{m*}(\vec{k}')$$

avec

$$Y_l^{m*}(\vec{k}') = \left[\sum_{\mu} D_{\mu m}^{l*} Y_l^{\mu}(\vec{k}) \right]^*$$

σ_l traduit l'influence du potentiel coulombien sur la fonction d'onde électronique.

La fonction d'onde électronique est décomposée en une partie radiale $\Psi_{lm}(\vec{r})$ et une partie angulaire $Y_l^{m*}(\vec{k}')$. Dans le référentiel du laboratoire, l'élément de matrice dipolaire s'exprime de la manière suivante :

$$\langle \Psi_{\vec{k}'}(\vec{r}) | |D| | \Psi_i \rangle = \sum_{lm\nu\mu} (-i)^l e^{i\sigma_l} a_{lm\nu} (aD_{-1\nu}^1 + bD_{1\nu}^1) D_{\mu m}^{l*} Y_l^{\mu}(\vec{k})$$

La section efficace est le module au carré de la quantité ci-dessus. Une double somme apparaît sur les indices muets l, m, ν, μ et l', m', ν', μ' . Les produits des matrices de rotation, liées au photon se décomposent sur les différentes valeurs de moments angulaires :

$$D_{-1\nu}^1 D_{-1\nu'}^{1*} = (-1)^{-1-\nu'}$$

$$\sum_j \underbrace{\langle 1 -1, 1 1 | j 0 \rangle \langle 1 \nu, 1 -\nu' | j \nu -\nu' \rangle}_{C_{j,\nu-\nu'}^{(1)}}$$

$$D_{1\nu}^1 D_{1\nu'}^{1*} = (-1)^{1-\nu'}$$

$$\sum_j \underbrace{\langle 1 1, 1 -1 | j 0 \rangle \langle 1 \nu, 1 -\nu' | j \nu -\nu' \rangle}_{C_{j,\nu-\nu'}^{(2)}}$$

Les deux premiers éléments $C_{j,\nu-\nu'}^{(1)}$ et $C_{j,\nu-\nu'}^{(2)}$ sont reliés par la relation suivante :

$$C_{j,\nu-\nu'}^{(1)} = (-1)^j C_{j,\nu-\nu'}^{(2)}$$

j représente le moment cinétique principal dans le référentiel moléculaire. Les valeurs de j satisfassent la condition $\nu - \nu' = 0$ ($-m < l < +m$) avec ν et ν' valant -1 ou 1. Dans ce cas, j peut valoir 0, 1 ou 2.

$$D_{-1\nu}^1 D_{1\nu'}^{1*} = (-1)^{1-\nu'}$$

$$\sum_j \underbrace{\langle 1 -1, 1 -1 | j -2 \rangle \langle 1 \nu, 1 -\nu' | j \nu -\nu' \rangle}_{C_{j,\nu-\nu'}^{(3)}}$$

$$D_{1\nu}^1 D_{1\nu'}^{1*} = (-1)^{-1-\nu'}$$

$$\sum_j \underbrace{\langle 1 1, 1 1 | j 2 \rangle \langle 1 \nu, 1 -\nu' | j \nu -\nu' \rangle}_{C_{j,\nu-\nu'}^{(4)}}$$

Pour les deux dernières expressions, seul $j=2$ est possible. Dans ce cas,

$$C_{j,\nu-\nu'}^{(3)} = (-1)^j C_{j,\nu-\nu'}^{(4)}$$

les deux derniers termes sont strictement égaux. De même pour les matrices de rotation liées au changement de référentiel, on a :

$$D_{\mu m}^{l*} D_{\mu' m'}^{l'} = (-1)^{\mu-m}$$

$$\sum_h \langle l -\mu, l' \mu' | h \mu' -\mu \rangle \langle l -m, l' m' | h m' -m \rangle D_{\mu'-m', m'-m}^h$$

Les 4 facteurs de matrices de rotation sont de la forme $C_{j,\nu-\nu'}^{(i)} x D_{\mu'-\mu, m'-m}^q$ avec $i=1,2,3,4$. Lors de l'intégration sur toutes les orientations possibles des molécules dans le référentiel du laboratoire, ces produits se simplifient. Des symboles de Kronecker apparaissent imposant

que $j = k$, puis $j = \mu' - \mu$ et $\nu' - \nu = m' - m$. La différentielle de la section efficace s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}}} \propto \sum_{lm\nu\mu} \sum_{l'm'\nu'\mu'} \sum_{j=0}^2 \frac{8\pi^2}{2j+1} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l - \sigma_{l'})} a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^* \left[(-1)^{-1-\nu} C_{j,\nu-\nu'}^{(1)} \delta_{\mu,\mu'} |a|^2 \right. \\ \left. + (-1)^{1-\nu} C_{j,\nu-\nu'}^{(2)} \delta_{\mu,\mu'} |b|^2 \right. \\ \left. + (-1)^{-1-\nu} C_{j,\nu-\nu'}^{(3)} \delta_{j,2} \delta_{2,\mu-\mu'} ab^* \right. \\ \left. + (-1)^{-1-\nu} C_{j,\nu-\nu'}^{(4)} \delta_{j,2} \delta_{-2,\mu-\mu'} ba^* \right] \\ (-1)^{\mu-m} Y_l^\mu(\vec{k}) Y_{l'}^{\mu'*}(\vec{k}) \langle l - \mu, l' \mu' | j \mu' - \mu \rangle \langle l - m, l' m' | j m' - m \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m} \end{aligned} \quad (5.58)$$

À cette étape là du calcul, l'idée est de faire apparaître les différents polynômes de Legendre et les paramètres de Stokes. Les paramètres de Stokes apparaissent en développant les termes liés au champ électrique.

$$|a|^2 + |b|^2 = 2(E_x^2 + 2E_y^2) = 2s_0 \quad (5.59)$$

$$|a|^2 - |b|^2 = -4E_x E_y \sin\phi = -2s_3 \quad (5.60)$$

$$ab^* = -E_x^2 + E_y^2 - 2iE_x E_y \cos\phi = -s_1 - is_2 \quad (5.61)$$

$$a^*b = -E_x^2 + E_y^2 + 2iE_x E_y \cos\phi = -s_1 + is_2 \quad (5.62)$$

Les polynômes de Legendre sont obtenus avec les coefficients de Clebsch-Gordan. Prenons en exemple le facteur en a^2 . On utilise les propriétés des harmoniques sphériques :

$$Y_l^{\mu*}(\vec{k}) Y_{l'}^{\mu'} = (-1)^\mu \sum_q \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2q+1)}} \langle l 0, l' - 0 | q 0 \rangle \langle l \mu, l' - \mu' | q 0 \rangle \quad (5.63)$$

Le facteur du terme en a^2 se simplifie. Seul le terme $j=q$ est non nul et les Y_j^0 sont reliées aux polynômes de Legendre $P_j \cos(\theta)$:

$$\sum_{\mu} (-1)^\mu \langle l - \mu, l' \mu | j 0 \rangle Y_l^{\mu*}(\vec{k}) Y_{l'}^{\mu'} = \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2j+1)}} \langle l 0, l 0 | j 0 \rangle \underbrace{Y_j^0}_{\sqrt{\frac{2j+1}{4\pi}} P_j(\cos\theta)} \quad (5.64)$$

Le terme en b^2 est calculé similairement. Reste les termes croisés avec $c^{(3)}$ et $c^{(4)}$. Rappelons que la somme sur j est restreinte à un seul terme $j=2$. Les harmoniques sphériques impliquées sont de la forme Y_q^2 et $Y_q^{-2} = Y_q^{2*}$. Elles sont reliées au fonction de Legendre par :

$$Y_q^2 = \sqrt{\frac{5}{4\pi} \frac{1}{24}} P_2^2(\cos\theta) e^{i2\phi}$$

avec $P_2^2(\cos\theta) = 3(1 - \cos^2(\theta))$

(5.65)

L'équation maîtresse de la section efficace différentielle de photoionisation dans le référentiel fixe est :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}}} \propto & \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} \sum_{j=0}^2 2\pi \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{2j+1}} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{l'})} \boxed{a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^*} C_{j,\nu-\nu'}^{(1)} \\
 & \underbrace{\langle l-m, l' m' | j, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | j 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m} [2s_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - 2s_3\delta_{j,1}] P_j(\cos\theta)}_{\text{cas circulaire}} \\
 & + \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} \frac{2\pi}{5\sqrt{6}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{l'})} \boxed{a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^*} C_{2,\nu-\nu'}^{(3)} \\
 & \underbrace{\langle l-m, l' m' | 2, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | 2 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m} [s_1 \cos 2\phi + s_2 \sin 2\phi] P_2^2(\cos\theta)}_{\text{cas elliptique}}
 \end{aligned}
 \tag{5.66}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}}} \propto \sum_{j=0}^2 B_j \underbrace{[2s_0(\delta_{j,0} + \delta_{j,2}) - 2s_3\delta_{j,1}] P_j(\cos\theta)}_{\text{cas circulaire}} + \underbrace{[s_1 \cos 2\phi + s_2 \sin 2\phi] \delta_{j,2} P_j^2(\cos\theta)}_{\text{cas elliptique}}
 \tag{5.67}$$

avec les coefficients $b_j = B_j/B_0$, il est égal pour $j=0$:

$$\begin{aligned}
 B_0 = & \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} 2\pi \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{l'})} \boxed{a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^*} C_{0,\nu-\nu'}^{(1)} \\
 & \langle l-m, l' m' | 0, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | 0 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m}
 \end{aligned}
 \tag{5.68}$$

Pour $j=1$ à :

$$\begin{aligned}
 B_1 = & \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} 2\pi \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{3}} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{l'})} \boxed{a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^*} C_{1,\nu-\nu'}^{(1)} \\
 & \langle l-m, l' m' | 1, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | 1 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m}
 \end{aligned}
 \tag{5.69}$$

et pour $j=2$ à :

$$\begin{aligned}
 B_2 = & \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} 2\pi \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{5}} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{l'})} \boxed{a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^*} C_{2,\nu-\nu'}^{(1)} \\
 & \langle l-m, l' m' | 2, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | 2 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m} \\
 & + \sum_{lm\nu} \sum_{l'm'\nu'} \frac{2\pi}{5\sqrt{6}} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} (-1)^{1-\nu-m} (-i)^{l-l'} e^{i(\sigma_l-\sigma_{l'})} \boxed{a_{lm\nu} a_{l'm'\nu'}^*} C_{2,\nu-\nu'}^{(3)} \\
 & \langle l-m, l' m' | 2, m'-m \rangle \langle l 0, l' 0 | 2 0 \rangle \delta_{\nu'-\nu, m'-m}
 \end{aligned}
 \tag{5.70}$$